

**UNIAXIAL ORIENTIERTE DISKOTISCHE SYSTEME
UND IHRE OPTOELEKTRONISCHEN EIGENSCHAFTEN**

Dissertation

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES
DOCTOR RERUM NATURALIUM

VORGELEGT DEM
FACHBEREICH CHEMIE DER PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG

VON

SVEN ZIMMERMANN

AUS

GIESSEN

MARBURG 2004

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Der flüssigkristalline Zustand	1
1.2 Diskotische Flüssigkristalle	2
1.3 Strukturbildung und Verarbeitung kolumnar-diskotischer Systeme	2
1.4 Nanostrukturen	6
1.5 Benetzung nanoporöser Template	7
1.6 Zielsetzung	10
2. Materialien	11
2.1 Kolumnar-diskotische Triphenylenderivate	11
2.2 Synthese	12
3. Methoden zur uniaxialen Orientierung	14
3.1 Allgemeine Betrachtungen	14
3.1.1 Molekulare Grundlagen des Ladungstransportes	14
3.1.2 Uniaxial orientierte kolumnar-diskotische Systeme in Anwendungen	16
3.1.3 Orientierungsverhalten kolumnar-diskotischer Systeme in dünnen Filmen	16
3.2 Verstreckung polymerdispersierter Triphenylenderivate	21
3.3 Orientierung auf Mikrogittern	26
4. Kolumnar-diskotische Flüssigkristalle in organischen Feldeffekttransistoren	37
4.1 Triphenylene als Ladungstransportschicht in Feldeffekttransistoren	37
4.2 Feldeffekttransistoren mit aufgedampften Triphenylenschichten	38
4.3 Feldeffekttransistoren mit uniaxial-liegend orientierter kolumnar-diskotischer Ladungstransportschicht	42

5. Nanostrukturen kolumnar-diskotischer Triphenylenderivate durch Benetzung nanoporöser Template	44
5.1 Nanoporöse Template	44
5.1.1 Herstellung hochgeordneter nanoporöser Aluminiumoxidtemplate	44
5.2 Benetzung nanoporöser Templatstrukturen	45
5.3 Morphologie der Nanostrukturen	48
5.3.1 Nanodrähte	48
5.3.2 Nanoröhrchen	50
5.4 Röntgenbeugung an den flüssigkristallinen Nanostrukturen	56
5.4.1 Ada-PBT-Nanodrähte	57
5.4.2 Ada-PBT/TNF-Nanodrähte	58
5.4.3 Ada-PBT/Polystyrol-Nanoröhrchen	60
5.4.4 Ada-PBT/Polymethylmethacrylatröhrchen	60
5.5 Fluoreszenzeigenschaften der Nanostrukturen	62
5.6 Ergebnisüberblick	64
6. Experimenteller Teil	67
6.1 Synthese von Ada-PBT und -undecenoyl-PBT	67
6.1.1 Verwendete Chemikalien	67
6.1.2 Synthese von 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-Penta(1-Butoxy)triphenylen	67
a) Synthese von 1,2-Di-Butyloxybenzol	67
b) Synthese von 1,2 Dibutyloxy-4-iodbenzol	68
c) Synthese von 3,4,3',4'-Tetrabutyloxybiphenyl	69
d) Synthese von 2-Butyloxyanisol	70
e) Synthese von 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen	71
f) Synthese von 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen	72
g) 3,6,7,10,11-Pentabutyloxytriphenylen-2-yl-(1-adamantanoyl-methanoat)	
Ada-PBT	74
h) Synthese von 3,6,7,10,11-pentabutoxy-triphenylen-2-Undec-10-enoat	75
6.2 Messungen der Oberflächenprofile	76
6.3 Präparation der verstreckten polymerdispertierten Triphenylen-UHMW-PE-Filme	76
6.4 Präparation der FEP-Mikrogitter	77

6.5 Präparation der PTFE-Orientierungsschichten	77
6.6 Messung der Lineardichroismen	78
6.7 Polarisationsmikroskopie	78
6.8 Präparation und Vermessung der Feldeffekttransistoren	78
6.9 Probenpräparation der Nanostrukturen	78
6.9.1 Ada-PBT-Nanodrähte	78
6.9.2 Polymerdispergierte Ada-PBT-Nanoröhrchen	79
6.9.3 Ada-PBT/TNF-Nanodrähte	79
6.10 Weitwinkelröntgenbeugung	80
6.11 Elektronenmikroskopie	80
6.12 Fluoreszenzmessung der Nanostrukturen	81
7. Zusammenfassung und Diskussion	82
A. Danksagung	87
B.1 Veröffentlichungen	89
B.2 Tagungsbeiträge	89
C. Lebenslauf	91
D. Eidesstattliche Erklärung	92
E. Literatur	93

1. Einleitung

1.1 Der flüssigkristalline Zustand

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Möglichkeiten zur gezielten Strukturierung kolumnar-diskotischer, flüssigkristalliner Triphenylene, sowohl in makroskopischen Filmen, als auch in Nanostrukturen. Eine solche Strukturierung ist eine Voraussetzung für Anwendungen, zum Beispiel in der Optoelektronik.

Die Beschreibung des flüssigkristallinen Zustandes erfolgte erstmals im Jahre 1888 durch Friedrich Reinitzer, welcher das Auftreten zweier „Schmelzpunkte“ an Cholesterylestern beobachtete. Kurze Zeit später wurde dieses Verhalten von Otto Lehmann korrekt als die Existenz einer zusätzlichen Phase zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand interpretiert.¹ Diese neue Phase wurde Mesophase, nach dem griechischen Wort mesos („zwischen“) genannt. Während diese Entdeckung zunächst nur von grundsätzlichem wissenschaftlichem Interesse war, hat sich dies im Laufe der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts deutlich gewandelt.

Die zahlreichen faszinierenden Materialeigenschaften, welche Flüssigkristallen eigen sind, haben im Laufe der Zeit ein ständig wachsendes Interesse aus technologischer Sicht heraufbeschworen; diese Entwicklung hat dazu geführt, dass die modernen Ingenieurwissenschaften nicht mehr ohne ihren Einsatz in zahlreichen Anwendungen auskommen könnten. Durch die Fortschritte der modernen Synthesechemie sind zudem zahlreiche neue flüssigkristalline Substanzen geschaffen worden, eine Maßschneiderung der Molekülgestalt und Eigenschaften ist weitgehend realisierbar.

Flüssigkristalle zeichnen sich durch eine Anisotropie hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften und ihre Fähigkeit zur Selbstorganisation aus. Die molekulare Grundlage für die Ausbildung von flüssigkristallinen Mesophasen ist in einer Anisotropie der Polarisierbarkeit der Moleküle zu finden, welche sich aus einer anisometrischen Molekülstruktur ergibt. Solche Moleküle bzw. Molekülfragmente werden als Mesogene bezeichnet.

Anwendung finden flüssigkristalline Verbindungen heutzutage in erster Linie im Bereich der Displaytechnologie, wo sie mittlerweile sogar im Begriff sind, die traditionelle Röhrentechnologie zu verdrängen. Darüber hinaus sind aber in letzter Zeit auch andere Anwendungsmöglichkeiten aus dem Bereich Optoelektronik in das Zentrum der Forschungsaktivitäten gerückt, insbesondere die mögliche Verwendung flüssigkristalliner Materialien in organischen Leuchtdioden, in organischen Feldeffekttransistoren oder in organischen Solarzellen.²

1.2 Diskotische Flüssigkristalle

Die Entdeckung diskotischer Flüssigkristalle gelang 1977 Chandrasekhar et al., vor nunmehr über 25 Jahren.³ Bei diskotischen Flüssigkristallen handelt es sich im allgemeinen um scheibchenförmige Mesogene mit einem starren Molekülzentrum sowie flexible Substituenten in der Peripherie,^{4,5,6} darüber hinaus sind aber auch polymere flüssigkristalline Substanzen mit diskotischen Mesogenen,^{5,7} sowie supramolekulare Strukturen mit diskotisch-flüssigkristallinem Verhalten bekannt.⁸

Die Strukturen, die in diskotischen Phasen ausgebildet werden können, sind zahlreich, im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch ausschließlich kolumnar-diskotische Systeme betrachtet. In solchen Systemen kommt es spontan zur Ausbildung eindimensionaler Molekülstapel, die Triebkraft hierbei ist die energetisch günstige - Wechselwirkung zwischen den aromatischen Molekülzentren. Die so gebildeten Kolumnen formen darüber hinaus Überstrukturen, beispielsweise können sich die Molekülstapel in einem zweidimensionalen Gitter anordnen oder aber eine nematische Orientierungsfernordnung zeigen.

Die Eigenschaften kolumnar-diskotischer Systeme sind naturgemäß durch ihre innere Struktur geprägt, man findet deutliche Unterschiede im physikalisch-chemischen Verhalten parallel zu den Kolumnen und senkrecht dazu. Besonders ausgeprägt sind diese Unterschiede für Transportvorgänge von beispielsweise Ladungsträgern oder elektronisch angeregten Zuständen, den sogenannten Exzitonen.^{9,10,11} Zumeist sind solche Transportgrößen in paralleler Richtung zu den Kolumnen um etwa drei Größenordnungen höher als senkrecht zu den Molekülstapeln. Es sind gerade diese außergewöhnlichen eindimensionalen Größen, welche die Klasse der kolumnar-diskotischen Verbindungen, neben dem grundsätzlich bestehendem Interesse von Standpunkt der Grundlagenforschung, vermehrt auch in Hinblick auf konkrete Anwendungen im Bereich der organischen Optoelektronik in den Brennpunkt von Forschungsaktivitäten rücken. Der Bereich der potentiellen Verwendungen deckt dabei ein breites technologisches Spektrum ab und oftmals sind Anwendungen bereits demonstriert worden, u.a. photoleitende Schichten in Laserdruckern oder Photokopierern,^{12,13} chemische Sensoren,^{14,15} organische Solarzellen¹⁶ und Leuchtdioden¹⁷.

1.3 Strukturbildung und Verarbeitung kolumnar-diskotischer Systeme

Aufgrund der beschriebenen eindimensionalen Eigenschaften ergibt sich für kolumnar-diskotische Flüssigkristalle ein spezielles Verhalten bei Strukturbildungsvorgängen, wie sie bei den üblichen Verarbeitungsschritten flüssigkristalliner Substanzen auftreten. Der ent-

scheidende Parameter hierbei ist stets die Ausrichtung der Kolumnen zueinander und die Orientierung bezüglich des begrenzenden Substrates.

Üblicherweise werden Flüssigkristalle in dünnen Filmen mit Dicken im Bereich von 100 nm verarbeitet, da solche Strukturen für viele Anwendungen und Messverfahren Voraussetzung sind. Als wichtige Präparationsmethoden sind somit Aufdampfverfahren im Hochvakuum, Aufschleudern aus Lösung (Spin-coating) sowie die Langmuir-Blodgett-Technik zu nennen.

Um die Anisotropie von Flüssigkristallen optimal zu nutzen, ist es erforderlich, dass sich in dünnen Filmen eine gleichförmige Orientierung ergibt und die Eigenschaften über einen großen Bereich einheitlich sind. Bereiche, in denen eine solche gleichförmige Orientierung gewährleistet ist, nennt man Monodomänen. Aus materialwissenschaftlicher Sicht ist die Präparation solcher Monodomänen stets eine Herausforderung, die oftmals kreative Lösungsansätze erfordert.

Kolumnar-diskotische Systeme sind mit den bereits genannten Präparationsmethoden zumeist problemlos als dünne Filme herstellbar, dies schließt jedoch nicht die automatische Bildung von Monodomänen ein. Aufschleudern aus Lösung beispielsweise ergibt Filme, in welchen die Kolumnen zwar parallel zur Substratoberfläche, d.h. „liegend“ angeordnet sind, jedoch sind die Direktoren der Kolumnen radial vom Drehzentrum wegweisend ausgerichtet („Mikado“).

Aufdampfverfahren führen, je nach Prozessbedingungen, nicht zwangsläufig zu einheitlichen Strukturen. Zwar ergeben sich einheitliche Filme, diese jedoch zeigen oftmals eine Mikrodomänenstruktur, welche für Anwendungen im allgemeinen ungeeignet ist.

Langmuir-Blodgett-Verfahren hingegen ermöglichen die Herstellung wohl definierter Filme, in denen die Kolumnen uniaxial-liegend, d.h. mit den Molekülstapeln flach auf der Oberfläche liegend, angeordnet sind (Abbildung 1a). Dieses Verfahren ist jedoch aufwendig und bezüglich der erreichbaren Filmdicke limitiert, da in jedem Prozessschritt nur eine Monolage der Moleküle abgeschieden wird. Darüber hinaus ist eine geeignete dipolare Struktur der Moleküle Voraussetzung für die Verwendbarkeit einer Substanz im Langmuir-Blodgett-Verfahren.

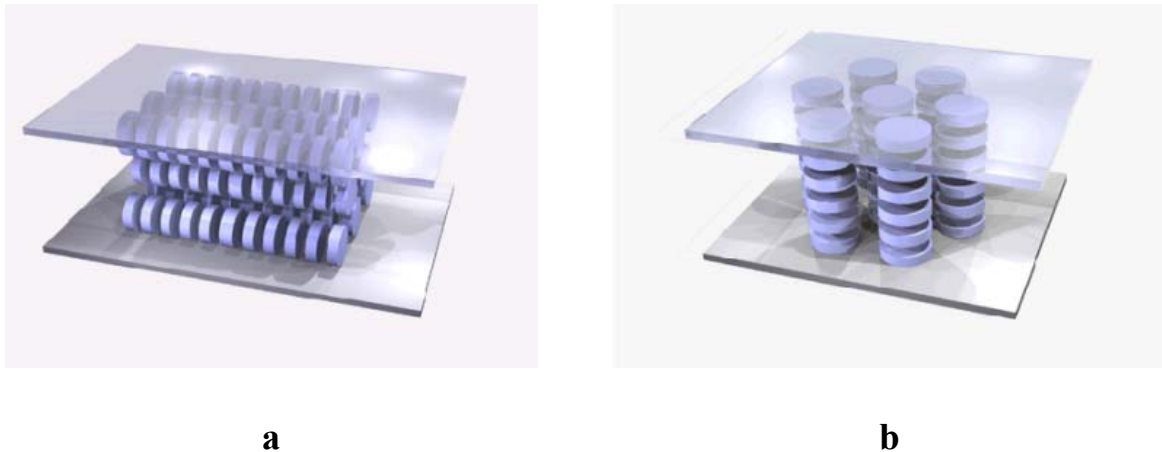


Abbildung 1: Schematische Darstellung der uniaxial-liegenden (a) und homeotropen (b) Orientierung eines kolumnar-diskotischen Systems. Abbildung von Jörg Kopitzke.

Tempern dünner kolumnar-diskotischer Filme im Bereich der Isotropisierungstemperatur führt zu einem Aufrichten der Kolumnen, sofern nicht bereits eine homeotrope Orientierung vorhanden war.¹⁸ Dieses Phänomen ist im allgemeinen von einer Entnetzung des Filmes begleitet (Abbildung 1b). Unter kontrollierten Abkühlbedingungen kann man aus aufgeschmolzenen, dünnen Filmen ein regelmäßiges Wachstum hexagonaler, homeotrop orientierter Tropfen erzielen.¹⁹

Die angestrebte Anwendung diktiert, welche der möglichen Ausrichtungen der Kolumnen benötigt wird. So muss beispielsweise im Falle organischer Leuchtdioden ein Ladungstransport zwischen einer transparenten ITO (Indium-Zinn-Oxid)-Schicht auf einem Glassubstrat als Anode, sowie einer Metallkathode erfolgen, hierfür ist somit eine homeotrope Kolumnenorientierung notwendig, da nur so die Ladungen entlang der Molekülstapel transportiert werden können (Abbildung 2).

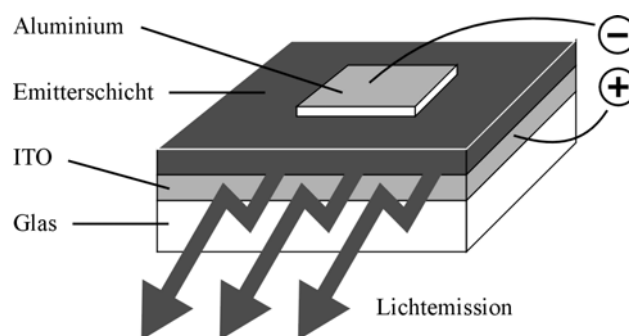


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer organischen Leuchtdiode.

Anwendungen jedoch, in welchen ein Ladungstransport parallel zur Substratoberfläche erfolgt, wie beispielsweise in Feldeffekttransistoren, benötigen eine uniaxiale Ausrichtung der Kolumnen in der Filmebene (Abbildung 3). Zwar kann eine entsprechende Orientierung prinzipiell mittels der Langmuir-Blodgett-Methode erhalten werden, jedoch ist diese Technik aus bereits geschilderten Gründen nur sehr eingeschränkt anwendbar bzw. geeignet.

Andere Verfahren zur uniaxialen Ausrichtung von diskotischen Flüssigkristallen sind extrem mühsam, beispielsweise das langsame Abkühlen einer Schmelze, welche in einem Magnetfeld rotiert,²⁰ oder das Ziehen freistehender Fäden.²¹ Diese Methoden sind für eine einfache Präparation dünner Monodomänen auf flachen Substraten ungeeignet.

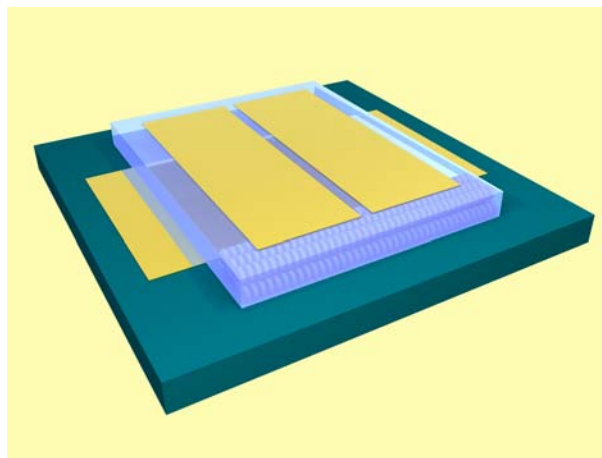


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors mit einer uniaxial ausgerichteten diskotischen Ladungstransportschicht

Eine einfache Verarbeitung kolumnar-diskotischer Materialien aus Lösung zur Erzeugung uniaxial-liegender Strukturen ist jedoch bisher unbekannt. Allgemeine Methoden zur Ausrichtung flüssigkristalliner Verbindungen, beispielsweise Orientierungsschichten aus gebürsteten Polyimidfilmen²² oder photosensitiven Polymeren²³ zeigen bei der Substanzklasse der kolumnar-diskotischen Materialien keine Wirkung, zumindest sind keine entsprechenden Arbeiten bekannt.

1.4 Nanostrukturen

Die Strukturierung kolumnar-diskotischer Flüssigkristalle ist nicht nur in makroskopischen Filmen eine interessante Herausforderung für Materialwissenschaftler. Im vergangenen Jahrzehnt standen zunehmend Problemstellungen aus dem Bereich der Nanotechnologie im Zentrum materialwissenschaftlicher Forschung. Der Grund hierfür ist zum einen der zunehmende Trend zur Miniaturisierung von Bauteilen und Geräten; hieraus ergeben sich naturgemäß völlig neue Ansprüche an die Fabrikation von Nanostrukturen. Zum anderen sind es die Materialeigenschaften selber, welche sich stark durch die Nanostrukturierung beeinflussen lassen. Solche Effekte sind beispielsweise bekannt für die optischen, mechanischen, chemischen oder elektronischen Eigenschaften.

Flüssigkristalline Substanzen sind bisher nur in geringem Umfang unter diesen Aspekten untersucht worden, dies liegt größtenteils auch an den nach wie vor beschränkten Möglichkeiten zur Erzeugung von Nanostrukturen.

Ausgiebige Untersuchungen fanden jedoch schon im Bereich polymerdispersierter Flüssigkristalle statt. Hierbei wird eine Nanostrukturierung von flüssigkristallinen Partikeln erzielt, indem die Substanzen in einer nichtkompatiblen Polymermatrix verarbeitet werden, wodurch eine Phasenseparation mit Tröpfchenbildung im Submikrometerbereich erzielt werden kann. Weiterhin wurden Flüssigkristalle bereits zum Befüllen nanoporöser Strukturen, beispielsweise nanoporöser Gläser, eingesetzt, wodurch ebenfalls eine Nanostrukturierung erzielt werden kann.

Auch an diskotisch-kolumnaren Strukturen wurden solche Untersuchungen bereits durchgeführt, wobei eine Beeinflussung des Phasenverhaltens und der optischen Eigenschaften festgestellt werden konnte.^{24,25} Das Hauptinteresse dieser Untersuchungen lag dabei in einem Studium der Phasen in einer engen geometrischen Beschränkung und der sich daraus ergebenden Effekte.

Eine gezielte Präparation von frei handhabbaren Nanopartikeln kann jedoch mit diesen Methoden nicht durchgeführt werden, da die flüssigkristallinen Bereiche stets fest in das umgebende Matrixmaterial eingebunden sind. Dies wäre aus materialwissenschaftlicher Sicht von großem Interesse, da für mögliche nanotechnologische Anwendungen eine Vielfalt an nanodimensionierten Bauteilen mit speziellen Eigenschaften benötigt werden.

Allgemein stellt die definierte Fabrikation von Nanostrukturen eine Herausforderung dar. Erst in den letzten Jahren sind in diesem Bereich große Fortschritte erzielt worden. Anfang der 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts gelang erstmalig die Synthese bzw. die Entdeckung

von Nanopartikeln basierend auf reinem Kohlenstoff, Fullerene^{26,27} und Kohlenstoff-Nanoröhrchen^{28,29}.

Selbstorganisationsprozesse komplexer Moleküle, welche in einem geeigneten chemischen Milieu Doppelschichten, Röhrchen, Mizellen oder sphärische Vesikel ausbilden, wurden zur selben Zeit erstmalig beschrieben.³⁰

Neben Selbstorganisationsprozessen sind Templatverfahren zur Erzeugung von Nanostrukturen bekannt. Durch Polymerisation von Monomeren in einem Templat können so Polymer-Nanoröhrchen und Nanofasern erhalten werden.³¹

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Nanoröhrchen und Nanofasern bietet sich durch das Elektrospleinverfahren, wobei Polymerlösungen in einem elektrischen Feld aus einer dünnen Kapillare versponnen werden; die so erhaltenen Fasern können dann als Templat zur Röhrchenerzeugung dienen.³²

1.5 Benetzung nanoporöser Template

Ein besonders vielfältig einsetzbares Templatverfahren beruht auf der Benetzung von nanoporösen Templaten mit einer hohen Oberflächenenergie, beispielsweise aus porösem Aluminiumoxid³³ oder Silizium³⁴. Solche Template sind mit einer hochgeordneten Porenanordnung für Durchmesser im Bereich von 25 nm bis zu 400 nm im Falle von Aluminiumoxid, bzw. von 400 nm bis 4 µm im Falle von Silizium verfügbar.

Bei der Benetzung solcher Template nutzt man die Tatsache, dass bezüglich ihrer Oberflächenenergie niederenergetische Flüssigkeiten, wie sie organische Schmelzen oder Lösungen in der Regel darstellen, auf hochenergetischen anorganischen Substraten sehr schnell spreiten und einen dünnen Precursorfilm ausbilden (Abbildung 4).^{35,36} Für die Benetzung von organischen Substanzen auf anorganischen Oberflächen kann im allgemeinen von einer vollständigen Benetzung ausgegangen werden, d.h. ein Tropfen würde auf einem unendlichen, planaren Substrat komplett aufspreiten.³⁵

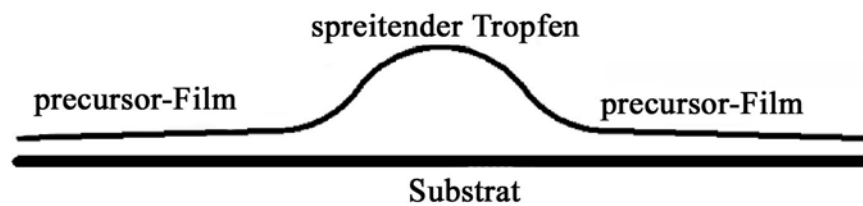


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines spreitenden Tropfens auf einem flachen Substrat. Abbildung von Martin Steinhart.

Wird im Falle hochviskoser Flüssigkeiten, wie sie Polymerlösungen oder -schmelzen darstellen, dieser Film, beispielsweise durch Absenkung der Temperatur oder durch Verdunstung des Lösungsmittels, eingefroren, so entstehen durch dieses Verfahren Röhrchen. Eine komplette Befüllung wird nicht beobachtet. Niedermolekulare, niedrigviskose Substanzen hingegen füllen die Poren sehr schnell komplett, es bilden sich Nanodrähte (Abbildung 5). Dieses unterschiedliche Verhalten von Polymeren und niedermolekularen Substanzen lässt sich nicht alleine auf Unterschiede in der Viskosität zurückführen, vielmehr handelt es sich um ein hochkomplexes Zusammenspiel mehrerer Phänomene.

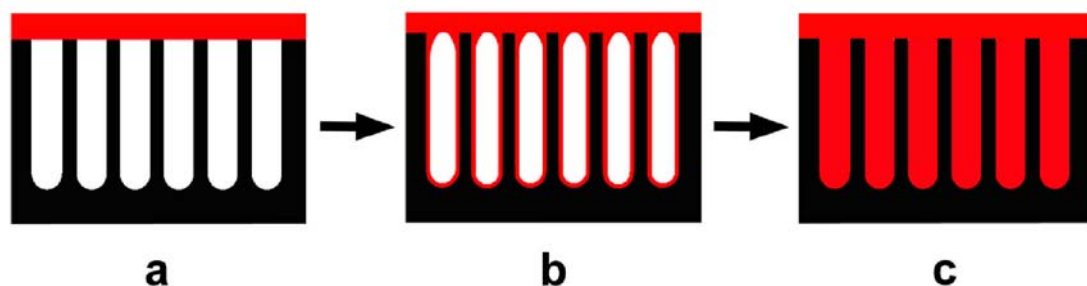


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Benetzung eines porösen Templates mit einer Schmelze bzw. Lösung. Zunächst erfolgt die Benetzung der Templatoberfläche mit der Schmelze/Lösung (a), innerhalb kurzer Zeit kommt es dann zur Ausbildung eines precursor-Filmes auf den Porenwänden (b), eine vollständige Befüllung der Poren erfolgt je nach Beschaffenheit des Benetzenden Materials schnell oder nur sehr langsam (c). Abbildung von Martin Steinhart.

Der sich zunächst ausbildende Precursorfilm ist experimentellen Untersuchungen zufolge jenseits der unmittelbaren Umgebung des benetzenden Tropfens nur eine Monolage dick, bzw. werden an der Ausbreitungsfront die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze nur teilweise von der ausbreitenden Spezies besetzt.³⁷

Die Triebkraft für die Benetzung der Poren besteht in kurz- und langreichweitigen van der Waals-Wechselwirkungen zwischen der benetzenden Flüssigkeit und der anorganischen Porenwand. Diese Kräfte wirken nicht nur an der Oberfläche, sondern haben eine Reichweite von mehreren Nanometern, in diesem Abstand sollten retardierte van der Waals-Wechselwirkungen dominieren.³⁸

Handelt es sich bei der benetzenden Substanz um Makromoleküle, so kommt es zu einer molekularen Anordnung, welche den Bereich, über den hinweg die anziehenden Wechselwirkungen auftreten, abdeckt. Hierdurch sind die starken adhesiven Kräfte neutralisiert und ein kinetisch stabiler Zustand ist erreicht, somit erfolgt eine komplette Befüllung der Poren erst in einem sehr langen Zeitrahmen.

Niedermolekulare Substanzen hingegen müssten mehrere Moleküllagen auf der Oberfläche bilden, um den Bereich attraktiver Kräfte abzudecken. Es ist zu erwarten, dass solche dünnen Schichten anfällig für die Ausbildung von Instabilitäten sind. Betrachtet man sie als eine binäre Mischung aus Flüssigkeit und Gas bzw. Vakuum in einer zylindrischen Beschränkung, sind sie analog zu den von Tanaka untersuchten Systemen zu betrachten. Ein flüssiger Faden hat hierbei die Tendenz zur Tropfenbildung, um somit die Oberfläche zu reduzieren. Diese Tendenz kann in einer eindimensionalen Beschränkung unterdrückt werden, es kommt dabei zur Ausbildung einer stabilen bambusartigen Struktur.^{39,40} Da im Falle der Benetzung poröser Template ein Reservoir der Substanz vorhanden ist, hat die Bildung von Instabilitäten jedoch zur Folge, dass es in einem sehr kurzen Zeitraum zu einer kompletten Befüllung der Pore kommt.

Die Methode der Benetzung nanoporöser Template hat sich als äußerst vielseitige Präparationsmethode zur Erzeugung von Nanoröhrchen aus polymeren Materialien erwiesen.^{41,42} Es ist mit dieser Methode möglich, sämtliche aus Lösung oder Schmelze verarbeitbare Polymere einzusetzen, selbst Nanoröhrchen aus Hochleistungspolymeren wie Polyetheretherketon (PEEK) oder Polytetrafluoroethylen (PTFE, Teflon) sind zugänglich.

1.6 Zielsetzung

Kolumnar-diskotische Flüssigkristalle stellen eine aus materialwissenschaftlicher Sicht hochinteressante Substanzklasse dar, bei der insbesondere die Ausnutzung der ungewöhnlichen eindimensionalen Transporteigenschaften von Interesse ist. Um eine ausgiebige, vielseitige Nutzung zu ermöglichen, sind jedoch noch Hindernisse auf dem Gebiet der Strukturgebung zu überwinden. Dies ist insbesondere für eine mögliche Nutzung von Diskoten als Ladungstransportschicht in organischen Feldeffekttransistoren der Fall, da eine geeignete Präparationsmethode für entsprechende uniaxial-liegende Filme bisher nicht verfügbar ist. Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, geeignete Methoden zu entwickeln, welche eine Erschließung von Diskoten für solche Anwendungen ermöglichen.

Der in den letzten Jahren dynamisch wachsende Bereich der Nanotechnologie begründet ein reges Interesse an neuartigen Nanostrukturen. Die Erzeugung neuartiger Strukturen ist sowohl ein reizvolles Grundlagenproblem, als auch eine Herausforderung in Hinblick auf mögliche nanotechnologische Anwendungen. Aus diesem Grund wird die Methode der Benetzung nanoporöser Template auf kolumnar-diskotische Flüssigkristalle sowie polymerdispergierte Systeme dieser Substanzklasse angewendet. Die so erhaltenen Strukturen sollen bezüglich ihrer Orientierung, Strukturbildung und Eigenschaften untersucht werden. Es kann dabei gehofft werden, dass solche Nanostrukturen die Eigenschaften der flüssigkristallinen kolumnar-diskotischen Phasen mit den Eigenschaften von Nanopartikeln verbinden.

2. Materialien

2.1 Kolumnar-diskotische Triphenylenderivate

Als kolumnar-diskotisches Modellsystem wurden in dieser Arbeit asymmetrisch substituierte Triphenylenderivate verwendet. Diese Verbindungsklasse ist bezüglich ihrer Struktureigenschaftsbeziehungen gut untersucht und zahlreiche Derivate mit unterschiedlichen Phaseigenschaften und Übergangstemperaturen sind bekannt. Durch die Wahl eines geeigneten Substituenten kann die Lage und die Natur der ausgebildeten flüssigkristallinen Phase gesteuert werden, außerdem verhindert die Einführung des asymmetrischen Substituenten eine Kristallisation der Verbindungen, meistens unter Erhalt der hohen strukturellen Ordnung. Zudem lässt sich durch eine geeignete Wahl der lateralen Substituenten erreichen, dass die Verbindungen bei Raumtemperatur glasartig erstarren, wobei die strukturelle Ordnung erhalten wird. Mit einer Ausnahmen wurde für alle Untersuchungen 2-Adamantanoyl-3,6,7,10,11-penta(1-butyloxy)-triphenylen (Ada-PBT) verwendet. Diese Verbindung ist durch folgende Phasensequenz gekennzeichnet: Glas 80 °C Col_{hp} 168 °C Col_{ho} 186,5 °C isotrope Schmelze. Hierbei bezeichnen Col_{hp} und Col_{ho} den kolumnar-hexagonal plastischen bzw. den kolumnar-hexagonal geordneten Zustand (Abbildung 6). Im ersten Fall handelt es sich um eine Mesophase, welche nur selten von diskotischen Materialien realisiert wird, erstmalig wurde sie an Ada-PBT beobachtet. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass die Molekülschwerpunkte regelmäßig auf einem dreidimensionalen Gitter angeordnet sind, somit beobachtet man bei Röntgenbeugungsexperimenten gemischte (hkl) Reflexe. Dielektrische Relaxationsexperimente und NMR-Untersuchungen zeigen, dass die Moleküle statistisch auf ihren Plätzen zur Kolumnenachse verdreht sind und Rotationsbewegungen ausführen können.⁴³ Im kolumnar-hexagonal geordneten Zustand besteht keine Korrelation zwischen den einzelnen Kolumnen mehr, allerdings sind die Moleküle innerhalb einer Kolumne noch in regelmäßigen Abständen zueinander angeordnet.

Außer Ada-PBT wurde in einem Fall noch 2- -undecenoyloxy-3,5,6,10,11-pentabutoxytriphenylen eingesetzt (-undecenoyl-PBT). Dieses Derivat ist durch folgende Phasensequenz gekennzeichnet: Glas -43 °C Col_{ho} 86 °C isotrope Schmelze.

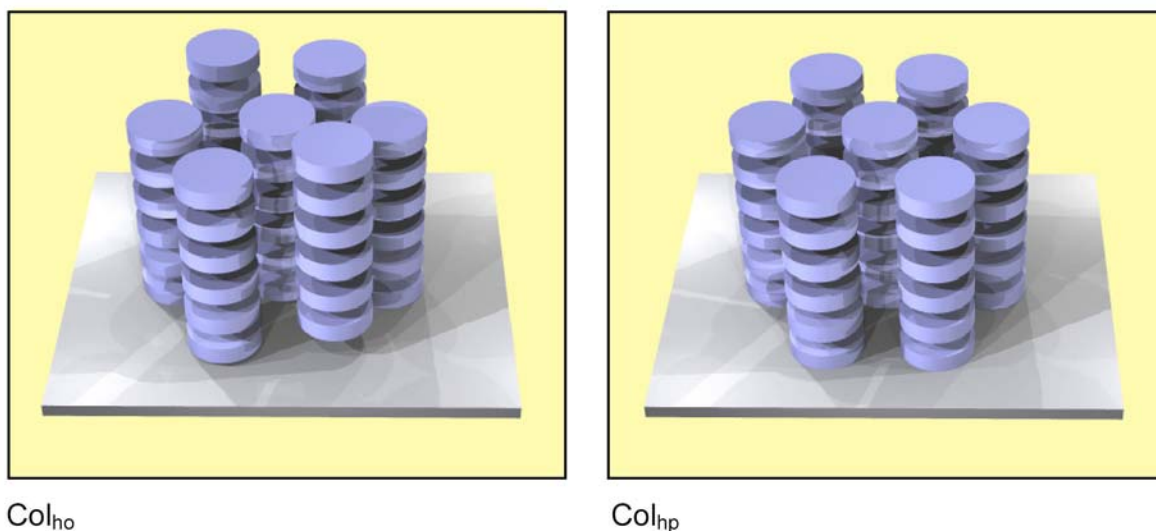


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Col_{ho} - und der Col_{hp} - Phase. Im Falle der Col_{ho} - Phase sind die Moleküle innerhalb der Spalten regelmäßig angeordnet, zwischen den verschiedenen Spalten herrscht keine Korrelation. Die Col_{hp} - Phase zeigt zusätzlich zu einer intrakolumnaren Ordnung noch eine dreidimensionale Ordnung zwischen den Molekülstapeln. Abbildung von Jörg Kopitzke.

2.2 Synthese

Die Synthese der asymmetrischen Triphenylenderivate kann grundsätzlich auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Zum einen durch eine klassische, unselektive Route, wobei das Triphenylengerüst in einer zweistufigen Reaktion rasch symmetrisch aufgebaut wird, im darauf folgenden Schritt zur Einführung der Asymmetrie entsteht jedoch ein Produktgemisch, welches mit einem hohen präparativen Aufwand gereinigt werden muss.⁴⁴ Eine modernere Methode, bei welcher direkt das asymmetrische Triphenylengerüst erhalten wird, besteht in einem schrittweisen Aufbau des selbigen. Diese Syntheseroute führt über sechs Syntheseschritte zum 2-Hydroxy-3,5,6,10,11-penta(1butyloxy)-triphenylen, von welchem ausgehend man, durch eine einfache Veresterung mit einem Säurechlorid, die entsprechenden Derivate wie beispielsweise Ada-PBT oder -undecenoyl-PBT erhalten kann.^{45,46}

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden mit letzterem Verfahren synthetisiert, eine schematische Übersicht der gewählten Syntheseroute ist in Abbildung 7 gegeben, die genaueren experimentellen Details können dem Anhang dieser Arbeit entnommen werden.

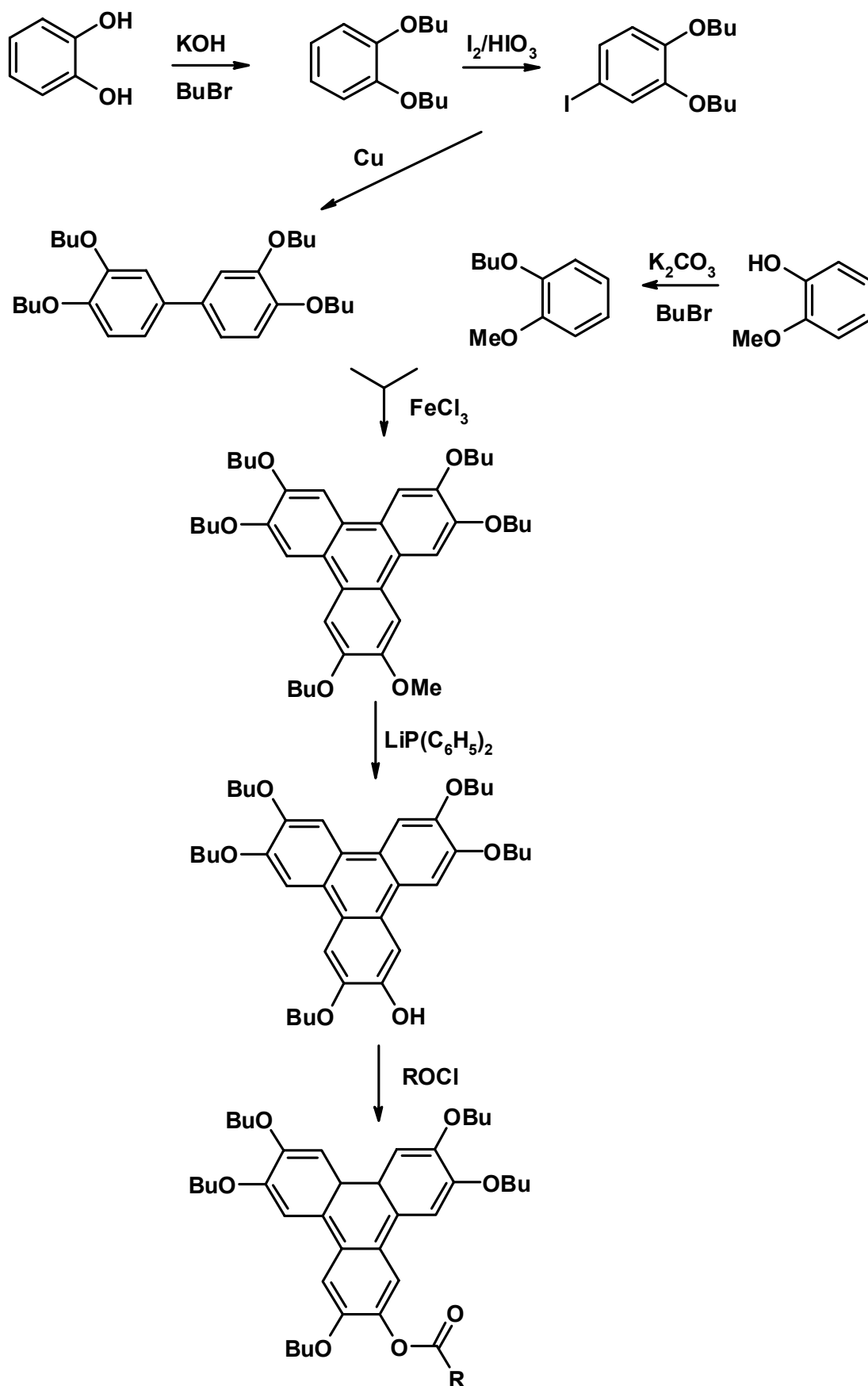


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Syntheseweges für asymmetrische Triphenylenderivate.

3. Methoden zur uniaxialen Orientierung kolumnar-diskotischer Triphenylene

3.1 Allgemeine Betrachtungen

Kolumnar-diskotische Flüssigkristalle zeichnen sich durch eine hohe eindimensionale Beweglichkeit von Ladungsträgern^{47,13} und Exzitonen¹¹ aus, welche sie mit den typischen Selbstorganisations- und Selbstheilungsfähigkeiten von Flüssigkristallen verbinden. Trotz dieser hochinteressanten Eigenschaften sind die Möglichkeiten zur Verarbeitung von diskotischen Materialien in organischen Elektronikbauteilen limitiert, da es bisher nicht zufriedenstellend gelungen ist, die Strukturbildung dieser Substanzen in dünnen Filmen zu kontrollieren. Innerhalb dieses Abschnittes sollen deswegen einige Ansätze zu einer verbesserten Orientierbarkeit von kolumnar-diskotischen Materialien vorgestellt und diskutiert werden.

3.1.1 Molekulare Grundlagen des Ladungstransportes

Die molekulare Grundlage für die Transportphänomene, welche man in kolumnar-diskotischen Systemen beobachtet, ist in der Struktur der Materialien zu finden. Aufgrund der Stapelbildung der Moleküle kommt es zu einer engen Packung der aromatischen -Systeme der scheibchenförmigen Molekülzentren. Trotzdem ist der Abstand zwischen den HOMO- und LUMO-Lagen im Falle der Triphenylene mit etwa 3,5 eV noch im Bereich von Isolatoren.^{48,49,50} Dieser Wert ist weitgehend unabhängig von der Wahl des asymmetrischen Substituenten,⁴⁹ durch Zugabe eines geeigneten Dopanden, beispielsweise Iod, lassen sich jedoch Leitfähigkeiten entlang der Kolumnen erhalten, welche im Bereich von Halbleitern liegen.

Aus Time-of-Flight-Experimenten, in welchen die Zeit gemessen wird, welche Ladungsträger zum durchqueren eines Filmes benötigen, weiß man jedoch, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit entlang der Kolumnen etwa im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegt.⁴⁶ Dieser Wert ist von der molekularen Unordnung bezüglich Translation und Rotation beeinflusst, im Falle der höher geordneten kolumnar-hexagonal plastischen Phasen findet man Werte von etwa $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.¹³ Die Ladungsträgerbeweglichkeit senkrecht zu den Kolumnen liegt um zwei bis drei Größenordnungen unter diesen Werten. Insgesamt erreicht die Ladungsträgerbeweglichkeit damit einen relativ hohen Wert im Vergleich mit anderen organischen Substanzen.

3. Methoden zur uniaxialen Orientierung

Der Mechanismus dieses Transportphänomens lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass die energetischen Zustände in erster Näherung durch die Wellenfunktion der Einzelmoleküle beschrieben werden können. Der Transport erfolgt dann über einen hopping-Mechanismus (Abbildung 8) zwischen diesen lokalisierten Zuständen, welche einer Gaußförmigen Energieverteilung unterworfen sind (Abbildung 9).^{10,11,51}

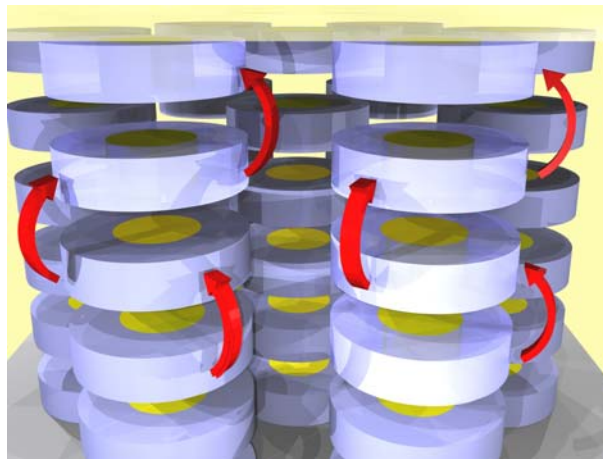


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Ladungstransportes entlang der Kolumnen.

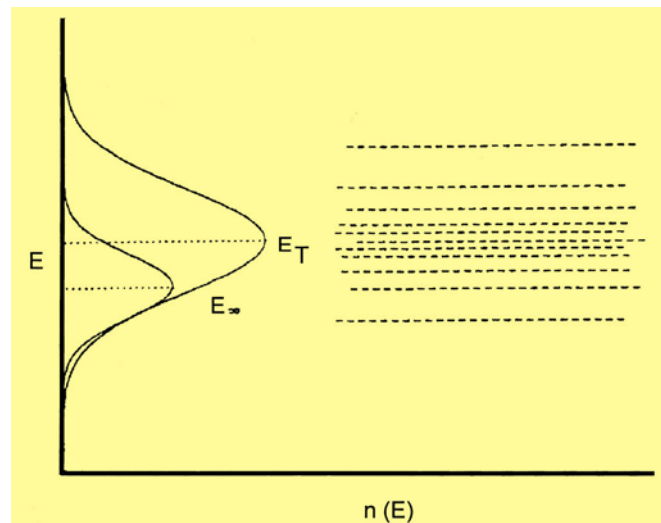


Abbildung 9: Schematische Darstellung der lokalisierten Energiezustände. E_T bezeichnet dabei die Verteilung ohne eine Energielaxation, E die Verteilung nach einer Energielaxation. Abbildung reproduziert aus⁶.

3.1.2 Uniaxial orientierte kolumnar-diskotische Systeme in Anwendungen

Der Grund, weshalb diskotische Flüssigkristalle für elektronische Anwendungen von hohem Interesse sind, ist darin zu finden, dass neben der für organische Substanzen relativ hohen Ladungsträgerbeweglichkeit der Transport der Ladungen eindimensional erfolgt. Somit ist bei geeigneter Ausrichtung des Flüssigkristalls ein Transport direkt zwischen zwei Elektroden möglich. Dies ist insbesondere in organischen Feldeffekttransistoren der Fall, da bei dieser Anwendung noch eine Spannung senkrecht zum fließenden Strom angelegt wird, welche den Stromfluss zwischen der Source- und der Drainelektrode steuert. Aus diesem Grund wird in solchen Bauteilen eine Isolatorschicht zwischen der Gateelektrode und der Ladungstransportschicht benötigt, um einen Ladungsdurchtritt zu verhindern. Systeme, welche einen eindimensionalen Ladungstransport gewährleisten, könnten möglicherweise auf eine solche Isolatorschicht verzichten.

Mögliche Anwendungen für organische Feldeffekttransistoren sind in erster Linie im Billigsegment zu finden, da sie nicht an die Leistungsmerkmale anorganischer Transistoren heranreichen. Trotzdem gibt es aufgrund neuerer Entwicklungen auf dem Gebiet intelligenter Etiketten – Stichwort RFID (radio frequency identity tags) - ein großes Potential für billige Schaltkreise aus einfach herstellbaren, simplen Transistorschaltungen, wie sie nur von organischen Materialien erhalten werden können.⁵²

3.1.3 Orientierungsverhalten kolumnar-diskotischer Systeme in dünnen Filmen

Kolumnar-diskotische Triphenylenderivate können durch Aufschleudern aus Lösung sehr leicht in dünnen Filmen mit Schichtdicken im Bereich von 50 nm bis in den Mikrometerbereich erhalten werden. Die so erhaltenen Filme sind jedoch, wie bereits geschildert, nicht einheitlich orientiert, man erhält stattdessen liegend auf dem Substrat verteilte Kolumnen, welche vom Rotationszentrum weg weisen. Weiterhin ist bekannt, dass durch Tempern solcher Filme im Bereich der Isotropisierungstemperatur eine Umorientierung hin zu homeotropen Schichten induziert werden kann, wobei für gewöhnlich eine Entnetzung des Filmes beobachtet wird.

Um eine genauere Untersuchung dieses Verhaltens zu ermöglichen, wurden dünne diskotische Schichten auf unterschiedlichen Substraten hinsichtlich deren Oberflächenenergie untersucht. Durch Weitwinkelröntgenbeugung direkt nach der Präparation der Filme und nach kurzfristigem Tempern wurde die jeweilige Orientierung der diskotischen Kolumnen festgestellt. Als Substrate wurden dabei reine Glassubstrate sowie Glassubstrate beschichtet mit

Polyimid, Polytetrafluoroethylen (Teflon) und Gold gewählt, um ein möglichst breites Spektrum hinsichtlich der Oberflächenenergie abzudecken. Die Oberflächenenergien der verwendeten Substrate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Oberflächenenergien der verwendeten Substrate

Substrat	Oberflächenenergie [mJ/m^2]
Teflon	18,5
Glas	290
Gold	1550
Polyimid	49-51

In Abbildung 10 sind exemplarisch die Röntgenstreu曲ven von Ada-PBT mit Teflon und Gold als Substrat vor und nach dem Tempern gezeigt. In beiden Fällen findet man einen ausgeprägten Reflex bei etwa 25° , der dem intrakolumnaren Scheibchen-Scheibchen-Abstand zugeordnet werden kann. Es ist dabei nicht genau zuzuordnen, ob die flüssigkristalline Phase, welche ausgebildet wird, kolumnar-hexagonal-plastisch oder kolumnar-hexagonal-geordnet ist. Im erstem Fall wäre der Reflex korrekterweise mit (002) zu indizieren, da es aufgrund der dreidimensionalen Ordnung innerhalb dieser Phase zu einer Verdoppelung des Basisvektors der Zelle entlang der Kolumnen kommt. Für letzteren Fall wäre die korrekte Indizierung (001). Es ist aber zu vermuten, dass es sich bei Raumtemperatur, bei welcher die Messungen erfolgten, um die Col_{hp} -Phase handelt. Aufgrund der Messgeometrie bedeutet das Auftreten des beobachteten Reflexes, dass es zu einer Umorientierung der Kolumnen senkrecht zur Substratoberfläche gekommen ist, das heißt man beobachtet eine homeotrope Ausrichtung der Molekülstapel.

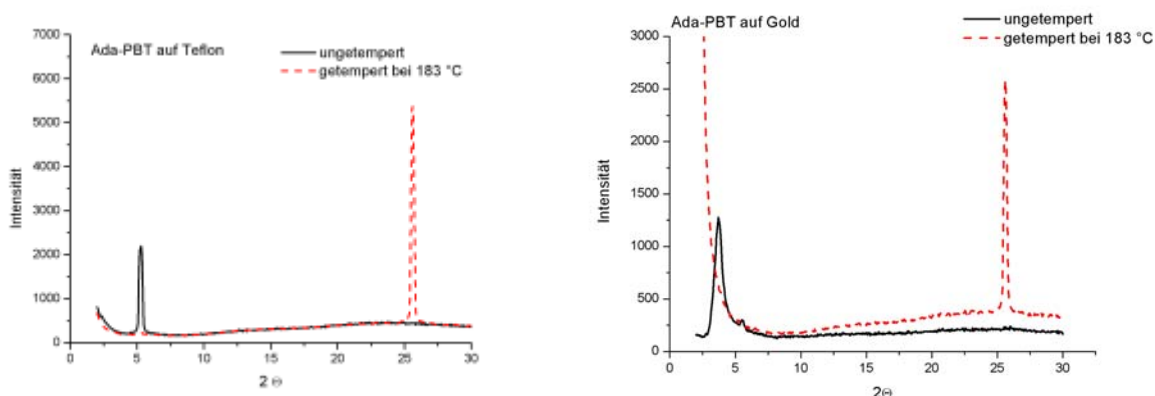


Abbildung 10: Röntgenstreuukurven von Ada-PBT-Schichten auf Teflon- bzw. Gold-beschichtetem Glas direkt nach dem Aufschleudern (schwarze Kurven) und nach zweiminütigem Tempern bei 183 °C (rote gestrichelte Kurven).

Direkt nach dem Aufschleudern beobachtet man hingegen einen Reflex bei etwa 5 °, welcher dem interkolumnaren Abstand zuzuordnen ist und mit (100) indiziert werden kann. Im Gegensatz zu dem Teflonsubstrat ist dieser Reflex bei Gold sehr schwach ausgeprägt, der Grund hierfür ist unklar.

Für Glas und Polyimid-beschichtetes Glas findet man weitgehend das gleiche Verhalten, allerdings beobachtet man in diesen Fällen, dass der Reflex bei 5 ° nicht komplett verschwindet, sondern in schwacher Intensität erhalten bleibt.

Eine Analyse der Halbwertsbreiten mit Hilfe der Scherrer-Gleichung⁵³ ermöglicht eine grobe Abschätzung der Korrelationslängen für diese Reflexe, dabei findet man für die getemperten Proben, das heißt den (001) bzw. (002) Reflex Werte zwischen 30 und 32 nm, für den (100) Reflex erhält man Werte zwischen 25,5 und 28,5 nm (Tabelle 2 und 3).

Tabelle 2: Halbwertsbreiten und Korrelationslängen der (001)-Reflexe nach Tempern auf 183 °C

Substrate	Halbwertsbreite (001)	Korrelationslänge (001)
Teflon	0,29 °	31,40 nm
Glas	0,30 °	29,85 nm
Gold	0,28 °	31,79 nm
Polyimid	0,27 °	32,26 nm

Tabelle 3: Halbwertsbreiten und Korrelationslängen der (100)-Reflexe direkt nach Aufschleudern aus Lösung

Substrate	Halbwertsbreite (100)	Korrelationslänge (100)
Teflon	0,30 °	26,58 nm
Glas	0,28 °	28,48 nm
Polyimid	0,31 °	25,72 nm

In allen Fällen kam es während des Temperns zu einer Entnetzung der Filme, zumeist unter Tröpfchenbildung. Eine Analyse der entnetzten Filme mit einem Oberflächenprofilometer ermöglichte die Ermittlung der durchschnittlichen Tröpfchenhöhe, Abbildung 11 zeigt exemplarisch das Oberflächenprofil eines entnetzten Ada-PBT-Filmes auf Gold. Für die übrigen entnetzten Proben ergibt sich ein ähnliches Bild, Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der erhaltenen Werte. Während die Breiten in allen Fällen zwischen 8 und 11 μm liegen, ergeben sich für die Tröpfchenhöhen deutlichere Unterschiede mit Streuungen zwischen 141 und 265 nm.

Tabelle 4: Gemittelte Tröpfchenhöhe- und -breite der entnetzten Ada-PBT-Filme auf unterschiedlichen Substraten

Substrat	Höhe	Breite
Teflon	249,3 nm	8,7 μm
Glas	141,0 nm	8,1 μm
Gold	265,2 nm	10,7 μm
Polyimid	162,9 nm	8,9 μm

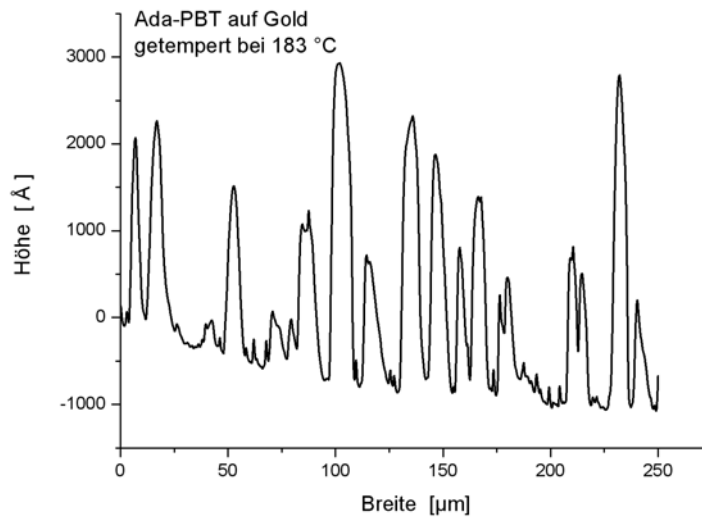


Abbildung 11: Oberflächenprofil eines Ada-PBT-Filmes auf einem Gold-beschichteten Glassubstrat nach zweiminütigem Tempern auf 183 °C.

Insgesamt scheint das Orientierungs- und Entnetzungsverhalten weitgehend von der Natur der Substratoberfläche unabhängig zu sein. Das beobachtete Verhalten kann allerdings dadurch beeinflusst sein, dass die Untersuchungen nicht unter Reinstbedingungen durchgeführt werden konnten, somit ist nicht auszuschließen, dass die Beschaffenheit der Oberflächen stark von denen einer absolut sauberen Oberfläche abweicht.

Der Versuch einer detaillierten Untersuchung dieser Phänomene wurde von A. Bayer vorgenommen, dabei wurde festgestellt, dass es sich bei der Umorientierung bzw. Entnetzung um ein hochkomplexes Phänomen handelt.⁵⁴ Dabei wurden Anzeichen dafür gefunden, dass bei der Entnetzung stets ein dünner Film auf der Oberfläche verbleibt, dies steht in Übereinstimmung mit den bereits beschriebenen Arbeiten von de Gennes.³⁵

Es ist sinnvoll anzunehmen, dass die Umorientierung der Diskoten ein weitgehend oberflächenunabhängiges Phänomen darstellt. Die damit einhergehende Entnetzung ist vermutlich auf die Ausbildung von Instabilitäten und die resultierende Energieminimierung aufgrund der verbesserten - -Überlappung in den Tröpfchen zurück zu führen.

Für die Arbeiten hinsichtlich einer möglichen uniaxialen Orientierung kann daraus geschlossen werden, dass eine Verarbeitung zu glatten Filmen nur unterhalb der Isotropisierungstemperatur sinnvoll erscheint. Offenbar existiert eine starke Tendenz zu einer Ausbildung von langen Tropfen mit einer uniaxialen bzw. homeotropen Orientierung, wie dies im Falle der entnetzten Filme realisiert wird. Man kann spekulieren, dass dieses Verhalten durch die Ten-

denz zur Ausbildung langer Kolumnen verursacht wird, gleichzeitig könnte die Minimierung der Grenzfläche zum Substrat eine Rolle spielen.

3.2 Verstreckung polymerdispersierter Triphenylen-derivate

Basierend auf einer Arbeit von Zhao et al., in welcher die Orientierung eines diskotischen Gastmoleküls durch Verstrecken eines duktilen Matrixpolymers zu einem geringen Grad gelang,⁵⁵ wurden zunächst ebenfalls Orientierungsexperimente an polymerdispersierten Systemen vorgenommen.

Als Matrixpolymer wurde hierbei ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMW-PE) verwendet, da sich dieses Material durch eine außergewöhnlich hohe Verstreckbarkeit auszeichnet. Die ausgezeichnete Verwendbarkeit von UHMW-PE zur Orientierung von linearen Gastmolekülen konnte bereits mehrfach gezeigt werden.^{56,57} Hierbei wird die Gastsubstanz in einem Gewichtsanteil von gewöhnlicherweise 1-5 % zusammen mit dem Polyethylen in *para*-Xylol gelöst und dieses Gel in eine Petrischale gegossen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhält man einen Film von etwa 70 µm Dicke, welcher bei Temperaturen von 90-120 °C manuell verstreckt werden kann.

Durch das Verstrecken der Filme kommt es zu einer hochorientierten fibrilären Struktur innerhalb des Polyethylens, die Polymerketten richten sich entlang der Deformationsrichtung aus. Enthalten solche verstreckten Filme lineare Fluoreszenzfarbstoffe, so kommt es aufgrund der stark anisotropen Polymermatrix und den während der Deformation auftretenden Scherkräften zu einer hochgradigen Ausrichtung der Farbstoffe. Liegt das Übergangsdipolmoment der Gastmoleküle parallel zu der Molekülhauptachse, erfolgt die Lichtabsorption und Emission hauptsächlich parallel zur Verstreckrichtung. Bestimmt man die entsprechenden Dichroismen solcher Systeme, beispielsweise als Verhältnis der Integralflächen der gemessenen Kurven senkrecht und parallel zur Verstreckrichtung oder aus dem entsprechenden Verhältnis am Kurvenmaximum, so erhält man Spitzenwerte für das dichroische Verhältnis D_R von bis zu 30 bzw. 70.

Analog zu diesen Systemen wurden Filme mit einem Gewichtsanteil von 1-5 % Ada-PBT bezüglich des UHMW-PE hergestellt und bei etwa 120 °C verstreckt. Hierbei bestand die Hoffnung, eine Ausrichtung der Kolumnen des flüssigkristallinen Gastmaterials analog zu den linearen Farbstoffen zu erhalten.

Ada-PBT verfügt über ein Absorptionsmaximum bei 260-280 nm, das Fluoreszenzmaximum liegt bei 380-400 nm. Die Charakterisierung erfolgte mittels Messungen des Lineardichroismus der Fluoreszenz, für Absorptionsmessungen waren die absoluten Absorptionen bedingt durch den hohen Flüssigkristallanteil zu hoch. Aufgrund der Tatsache, dass das Übergangsdipolmoment der Triphenylene parallel zum aromatischen Molekülzentrum liegt, würde man für uniaxial ausgerichtete Kolumnen erwarten, dass sich höhere Intensitäten bei Dichroismusmessungen senkrecht zu den Kolumnen finden lassen. Dies würde bedeuten, dass im Gegensatz zu linearen Farbstoffen die Absorption bzw. Emission bevorzugt senkrecht zur Verstreckungsrichtung erfolgen müsste.

Messungen an den verstreckten Filmen ergaben jedoch keinerlei signifikante Intensitätsunterschiede in der Fluoreszenz senkrecht und parallel zur Deformationsrichtung des Filmes (Abbildung 12), unabhängig vom Verstreckungsgrad.

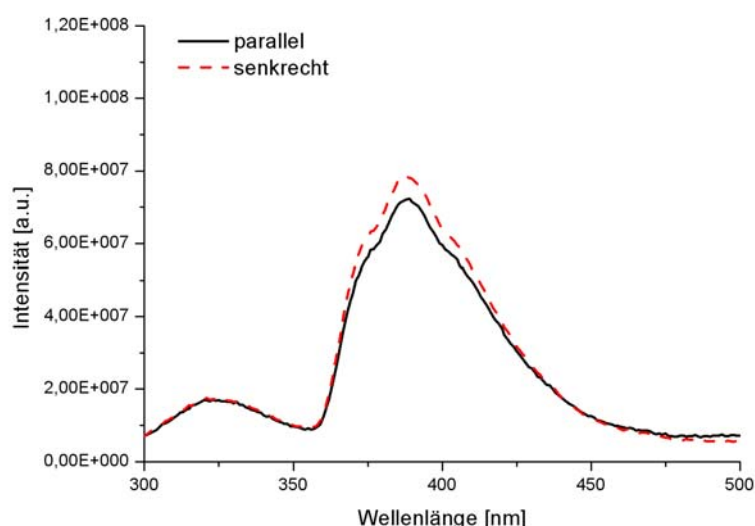


Abbildung 12: Fluoreszenzspektren eines Ada-PBT/UHMW-PE-Filmes (2 % Ada-PBT, Verstreckfaktor 10) parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung. Die Anregung erfolgte mit unpolarisiertem Licht, die Detektion mit einem Polarisator im Strahlengang.

Es sind lediglich geringe Intensitätsunterschiede zu beobachten, die sich mit einem Absinken der Fluoreszenzintensität von Ada-PBT während der Anregung erklären lassen. Dieses Verhalten hängt mit der Ausbildung einer niederenergetischen Bande zusammen und wurde bereits zuvor beschrieben.⁵⁸ Darüber hinaus sind Schwankungen in der Messgenauigkeit des Spektrometers als Ursache in Betracht zu ziehen.

Analysiert man die Form und Lage der Emissionsbande, so stellt man fest, dass sie typisch für Ada-PBT im Festkörper ist. Abbildung 13 zeigt die Fluoreszenzbande von Ada-PBT in einem

verstreckten Film im Vergleich zur Fluoreszenzbande einer Ada-PBT-Lösung. Erfolgt die Fluoreszenz aus einer Lösung, so tritt bei etwa 373 nm eine Schulter auf; im flüssigkristallinen Festkörper ist dies nicht der Fall, da das Spektrum keine vibronische Feinstruktur aufweist.

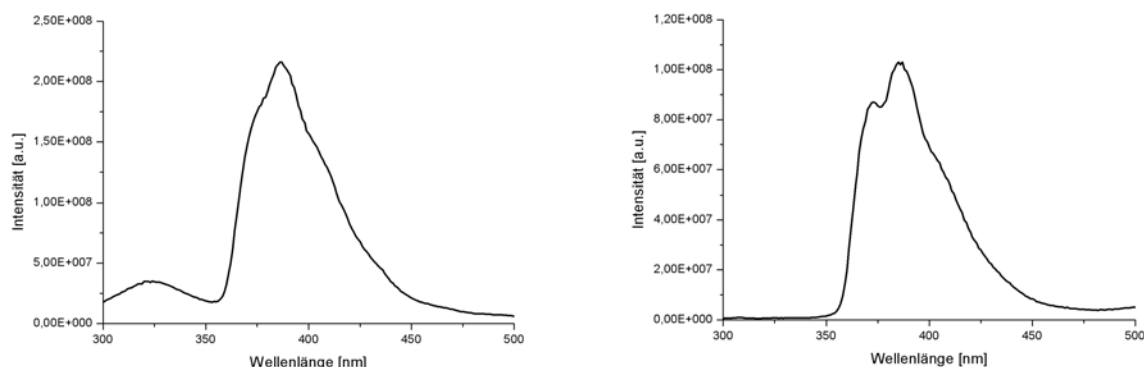


Abbildung 13: Vergleich eines Fluoreszenzspektrums von Ada-PBT in einem verstreckten UHMW-PE Film (2 % Ada-PBT, 10fach verstreckt, links) und eines Fluoreszenzspektrums von Ada-PBT in Lösung (5 % Ada-PBT in Chloroform, rechts).

Eine Verschiebung der Bandenlage, wie man sie für polymerdispergierte Systeme in Abhängigkeit von der Konzentration im Matrixmaterial und der davon abhängenden Tröpfchengröße feststellen kann, findet man nicht.²³ Hieraus lässt sich schließen, dass Ada-PBT in den verstreckten Filmen phasensepariert, das heißt als flüssigkristalline Tröpfchen, vorliegt, jedoch keine nennenswerte geometrische Einschränkung stattfindet. Offensichtlich findet in diesem System keine Homogenisierung während des Verstreckvorganges statt, dieser Befund steht im Kontrast zu anderen, bekannten Systemen.⁵⁹

Man kann vermuten, dass Ada-PBT bei der Verstrecktemperatur von 120 °C, also im Bereich der Col_{hp}-Phase, zu wenig viskos ist, um eine Orientierung durch das umgebende Matrixpolymer anzunehmen.

Aus diesem Grunde wurde untersucht, wie sich -undecenoyl-PBT, welches sich bei 120 °C bereits in der isotropen Schmelze befindet, in solchen Systemen verhält. Die Herstellung und Verstreckung der Filme erfolgte dabei, wie bereits für Ada-PBT geschildert, wiederum mit einem Gewichtsanteil von 1-5 % bezogen auf UHMW-PE. Hierbei wurde beabsichtigt, eine Orientierung der, aus der Schmelze erstarrenden, flüssigkristallinen Tropfen zu erhalten, welche sich gegebenenfalls innerhalb der Polymermatrix während des Verstreckens bilden. Sofern solche Tropfen aufträten, würde eine Elongation während der Deformation gegebenenfalls ein gerichtetes Kolumnenwachstum entlang der Verstreckrichtung induzieren.

Die Analyse der verstreckten Filme mittels polarisierter Fluoreszenzspektroskopie ergab jedoch einen überraschenden Befund. Zwar wurde im Gegensatz zu den Systemen mit Ada-PBT eine leichte Polarisation der Fluoreszenz mit dichroischen Verhältnissen im Bereich von 1,5 festgestellt, jedoch erfolgte die Emission mit höherer Intensität parallel zur Verstreckrichtung (Abbildung 14). Dies steht im Widerspruch zu der postulierten Ausrichtung der Kolumnen entlang der Verstreckrichtung des Filmes. Für eine solche Struktur wäre eine höhere Fluoreszenzintensität senkrecht zur Deformationsrichtung des Filmes zu erwarten, für gut orientierte Systeme zudem mit größeren D_R Werten.

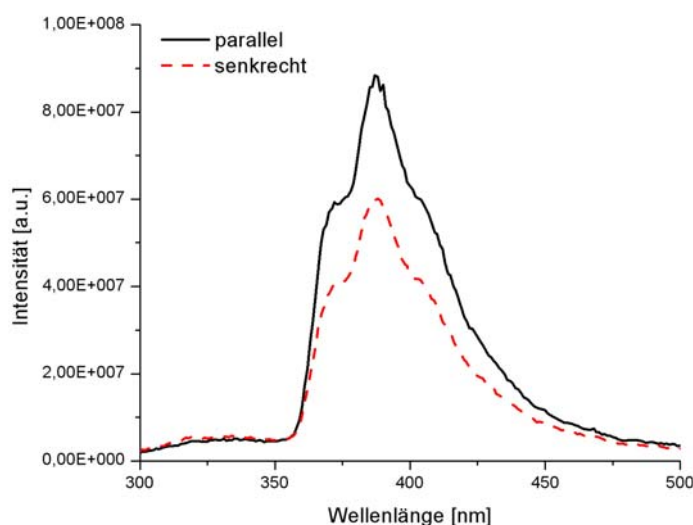


Abbildung 14: Fluoreszenzspektren eines ω -undecenoyl-PBT/UHMW-PE-Filmes (5 % ω -undecenoyl-PBT, Verstreckfaktor 20) parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung. Die Anregung erfolgte mit unpolarisiertem Licht, die Detektion mit einem Polarisator im Strahlengang.

Um eine vertiefte Untersuchung des Phänomens zu ermöglichen, wurden Filme mit einem 0,05 % Anteil ω -undecenoyl-PBT hergestellt und nach dem Verstrecken absorptionsspektroskopisch untersucht. Hierbei wurde ebenfalls ein geringer Absorptionsdichroismus entlang der Verstreckrichtung des Filmes beobachtet (Abbildung 15).

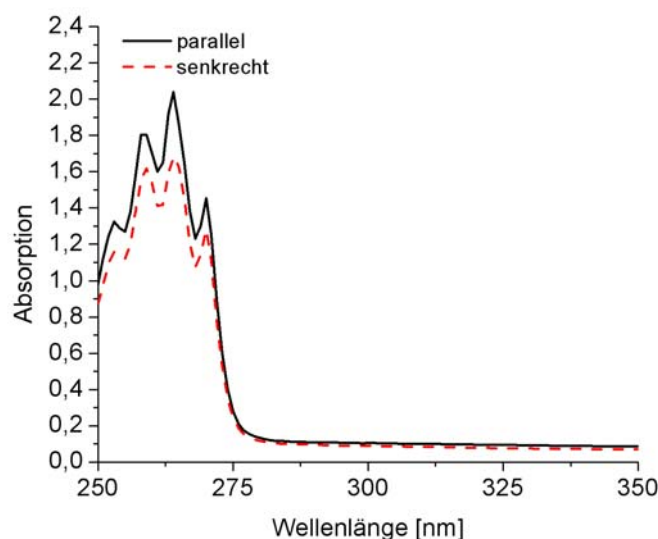


Abbildung 15: Absorptionsspektren eines ω -undecenoyl-PBT/UHMW-PE-Filmes (5 % ω -undecenoyl-PBT, Verstreckfaktor 30) parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung. Vor der Probe wurde ein Linearpolarisator in den Strahlengang gebracht und senkrecht bzw. parallel zur Verstreckrichtung ausgerichtet.

Anhand der Bandenformen erkennt man, dass es sich nicht um die typischen Spektren eines flüssigkristallinen Triphenylens handelt, vielmehr lässt die Feinauflösung der vibronischen Bandenstruktur vermuten, dass das ω -undecenoyl-PBT molekular dispergiert im Matrixpolymer vorliegt. Mit dieser Annahme kann man das Auftreten der Dichroismen verstehen, da bekannt ist, dass Moleküle in verstreckten Polyethylenfilmen eine Orientierung entsprechend ihrer Molekülgeometrie annehmen.⁶⁰ Da es sich bei ω -undecenoyl-PBT um ein scheibchenförmiges Molekül handelt, welches mit der ω -undecenoyl-Gruppe über einen langen, mit der Polyethylenmatrix kompatiblen Rest verfügt, kommt es anscheinend zu einer Orientierung der aromatischen Triphenyleneinheiten, bei welcher die diskotischen Zentren mit einer der Achsen der Triphenylenscheibchen parallel zur Verstreckrichtung liegen. Dies würde die auftretenden Dichroismen erklären, da bei einer solchen Anordnung für Messungen parallel zur Deformationsrichtung des Filmes stets das Übergangsdipolmoment des aromatischen Kernes mit einfallendem Licht wechselwirken kann (bzw. Licht emittiert werden kann), wohingegen senkrecht dazu eine statistische Orientierung des aromatischen Kernes zu erwarten ist. Für Licht, welches senkrecht zur Verstreckrichtung polarisiert absorbiert bzw. emittiert wird, stünde dann nur das statistische Mittel der Übergangsdipolmomente der aromatischen Molekülzentren zur Verfügung (Abbildung 16).

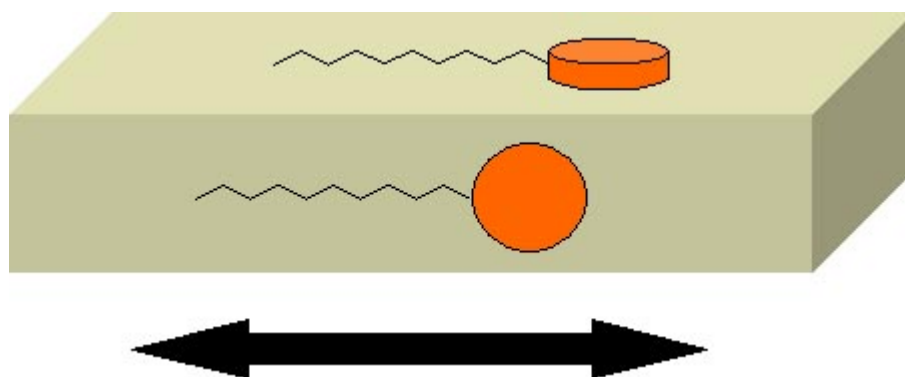


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Orientierung von 11-undecenoyl-PBT in verstreckten UHMW-PE-Filmen. Die 11-undecenoyl-Seitenkette richtet sich parallel zur Verstreckrichtung der Polymermatrix aus, die Triphenyleneinheiten ordnen sich statistisch um die Elongationsachse an.

Es zeigte sich, dass sich durch Verstrecken von polymerdispertierten flüssigkristallinen Triphenylenen in einer Polyethylenmatrix die erwünschte uniaxiale kolumnare Orientierung nicht erzielt werden konnte. Ob diese Methode generell nicht zur Orientierung kolumnar-diskotischer Systeme geeignet ist kann nicht endgültig beantwortet werden, eine einfache und allgemein anwendbare Orientierungsmethode stellt sie jedoch nicht dar. Darüber hinaus wäre eine Anwendbarkeit der Systeme durch das Matrixpolymer eingeschränkt, weswegen in den folgenden Untersuchungen Methoden zur uniaxial-liegenden Orientierungen des reinen Flüssigkristalls auf Substraten geprüft wurden.

3.3 Orientierung auf Mikrogittern

Eine einfache Methode, hochregelmäßige Mikrogitter in polymeren Oberflächen zu erzeugen, besteht im Einprägen durch photochemisch strukturierte Siliziumstempel, wie sie als Standard für die Rasterkraftmikroskopie verwendet werden.⁶¹ Mittels dieses Verfahrens lassen sich zahlreiche interessante Strukturen erzeugen, darüber hinaus konnte vor kurzem ebenfalls gezeigt werden, dass sich mit dieser Methode stäbchenförmige flüssigkristalline Materialien orientieren lassen.⁶²

Da kolumnar-diskotische Systeme die Tendenz zeigen, ihr Wachstum dergestalt auszurichten, dass ein möglichst langes Kolumnenwachstum realisiert werden kann, könnte in der Verwendung einer geeigneten geometrischen Umgebung durchaus die Möglichkeit bestehen, eine gewünschte, uniaxial-liegende Ausrichtung zu erhalten.

Für die Untersuchungen wurden mittels eines Siliziumstempels, welcher ein Sägezahnprofil mit einer Linienbreite von 3 μm und einer Linientiefe von 1,5 μm trug, bei 280 $^{\circ}\text{C}$ in Poly-

(tetrafluoroethylen-*co*-hexafluoropropylen) (FEP) ein Mikrogitter eingeprägt. Die so erhaltenen Substrate wurden durch Aufschleudern einer 1 %igen Ada-PBT Lösung in Chloroform beschichtet.

Die so erhaltenen Filme waren aufgrund der schlechten Benetzung der fluorierten Oberfläche durch die Lösung sehr unregelmäßig, die Befüllung der Rillen erfolgte nur teilweise und lückenhaft, zudem traten stets auch größere Tröpfchen auf (Abbildung 17). Eine Textur, wie sie für eine uniaxiale Ausrichtung der Kolumnen in den Rillen zu erwarten ist, wurde bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen dieser Systeme nicht festgestellt.



Abbildung 17: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines mit Ada-PBT beschichteten FEP-Mikrogitters direkt nach Aufschleudern der Substanz aus Lösung. Die Probe befindet sich zwischen gekreuzten Polarisatoren, die Rillen des Gitters stehen in einem 45°-Winkel zu den Direktoren der Polarisatoren. Die Befüllung der Rillen des Gitters ist lückenhaft, zudem erkennt man am oberen linken Bildausschnitt einen größeren Tropfen Ada-PBT.

Durch Aufheizen dieser Systeme in die Col_{hp}- bzw. Col_{ho}-Phase lässt sich optisch keine Veränderung erzielen. Dies ändert sich jedoch schlagartig, sobald man das Triphenylen aufschmilzt und anschließend abkühlt. Zunächst beobachtet man bei Erreichen von T_i , dass sich das Material zu langen Tröpfchen zusammen schließt, welche naturgemäß keine Doppelbrechung aufweisen. Beim erneuten Eintritt in die flüssigkristalline Phase kommt es dann zu einem Erstarren dieser elongierten Tröpfchen, diese zeigen dann eine deutliche uniaxiale Textur (Abbildung 18).

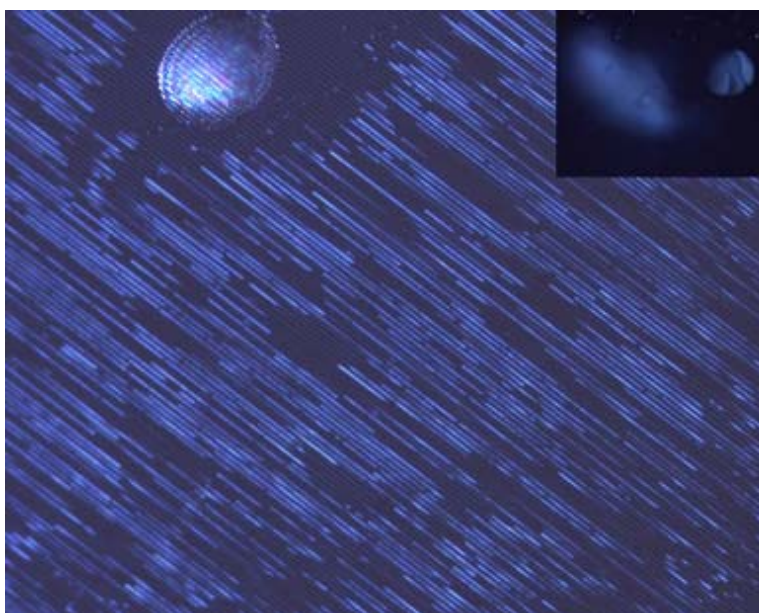


Abbildung 18: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines mit Ada-PBT beschichteten FEP-Mikrogitters nach kurzzeitigem Tempern oberhalb von T_i . Die Probe befindet sich zwischen gekreuzten Polarisatoren, die Rillen des Gitters stehen in einem 45° -Winkel zu den Direktoren der Polarisatoren. Das eingesetzte Bild oben rechts zeigt die selbe Probe nach Drehung um 45° . Man erkennt lange flüssigkristalline Segmente in den Rillen, welche eine typische uniaxiale Textur aufweisen, weswegen sie bei einer Drehung um 45° abdunkeln. Der größere Tropfen am oberen Bildrand hingegen zeigt keine uniaxiale Textur.

Die polarisationsmikroskopischen Beobachtung lassen den Schluss zu, dass sich die Kolumnen in der Tat beim Abkühlen aus der Schmelze durch die geometrische Vorgabe des Mikrogitters zu einem gerichteten Wachstum angeregt werden und die erwünschte uniaxial-liegende Orientierung annehmen. Eine vertiefte Untersuchung dieser Strukturen, beispielsweise mittels polarisierten Fluoreszenzmessungen wurde nicht durchgeführt, da aufgrund der schlechten Filmbildung keine größeren einheitlichen Flächen beobachtbar sind. Eine Analyse müsste auf fluoreszenzmikroskopischem Wege geschehen, jedoch liegt die Anregungswellenlänge für die Fluoreszenz von Ada-PBT mit 270 nm in einem Bereich, der bei den meisten Fluoreszenzmikroskopen nicht zur Verfügung steht.

Für Anwendungen wäre eine geschlossene, einheitliche Filmbildung Voraussetzung, diese kann jedoch offensichtlich nicht mittels Aufschleudern aus Lösung erzielt werden. Beschichtet man die FEP-Mikrogitter mittels eines Aufdampfverfahrens mit Ada-PBT, um eine einheitliche Filmbildung zu gewährleisten, wird jedoch ein anderes Verhalten beim Tempern beobachtet. Die so erhaltenen Filme sind einheitlich, beim Aufheizen über T_i erfolgt jedoch

eine Entnetzung der Filme, analog zu dem Verhalten von Filmen auf flachen Substraten. Erneutes Abkühlen in die Col_{ho}-Phase führt somit nicht zu einem uniaxialen Erstarren von AdapBT in den Rillen.

Es bleibt festzuhalten, dass eine Orientierung eines diskotischen Triphenylenderivates durch Aufbringen des Materials auf ein FEP-Mikrogitter grundsätzlich möglich ist. Allerdings ist dieses Verfahren deutlich limitiert, da zur Erzielung der gewünschten Ausrichtung zum einen eine thermische Behandlung der Proben unvermeidlich ist, zum anderen gelang es nicht, geschlossene, orientierte Filme zu präparieren. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass vertiefende Studien diese Probleme überwinden könnten, beispielsweise könnte eventuell durch Verwendung von perfluorierten Lösungsmitteln das Benetzungsverhalten verbessert werden. Da das Verfahren aber insgesamt zu aufwendig ist und keine einfache Methode zur Präparation uniaxial-liegender kolumnar-diskotischer Monodomänen darstellt, wurde von einer weitergehenden Behandlung des Problems abgesehen, zumal sich auch eine detailliertere Analyse der Orientierung mittels spektroskopischer Methoden schwierig gestalten würde.

3.4 Orientierung durch Polytetrafluoroethylen-Orientierungsschichten

Die üblichsten Verfahren zur Orientierung von Flüssigkristallen beruhen auf der Verwendung von Orientierungsschichten wie beispielsweise gebürstete Polymerfilme oder photostrukturierte Schichten.^{22,23} Hierbei kommt es zu einer Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle durch die ausgerichtete Oberflächenstruktur der Orientierungsschicht und/oder durch gerichtete elektrostatische Effekte.

Bisher jedoch waren keine Methoden bekannt, welche eine Ausrichtung kolumnar-diskotischer Systeme mittels Aufbringung auf eine Orientierungsschicht erlauben. Lediglich für nichtkolumnare diskotische Phasen gibt es Beispiele für eine Orientierung durch Methoden, welche photosensitive Materialien verwenden.^{63,64}

Die Erzielung einer solchen Orientierung dieser Systeme wäre jedoch wünschenswert, da diese Verfahren zumeist eine einfache, elegante Präparationsmethode darstellen und eine simple Verarbeitung der diskotischen Flüssigkristalle aus Lösung in Aussicht stellen würden. Dies wäre in Hinblick auf mögliche kommerzielle Verwendungen dieser Verbindungsklasse ein erheblicher Vorteil, da andere Präparationsmethoden, wie beispielsweise Aufdampfverfahren, deutlich kostenintensiver sind.

Deswegen wurden zunächst Versuche unternommen, Ada-PBT auf Orientierungsschichten aus gebürstetem Polyimid bzw. einem linear-photopolarisierbaren Polymer (LPP JP 265 CP, Rolic Research Ltd.) auszurichten. Hierzu wurde die Substanz aus Lösung auf die entsprechenden Substrate aufgeschleudert.

Diese Versuche ergaben jedoch keinen Ausrichtungseffekt der Kolumnen und die erhaltenen Filme erwiesen sich bei Messungen des Lineardichroismus als isotrop. Offensichtlich ist die Strukturbildung der kolumnar-diskotischen Verbindung während des Aufschleuderprozesses unabhängig von den Effekten, welche die Oberflächen der Substrate ausüben. Die Filme haben eine Struktur, die der aufgeschleuderter Filme auf normalen, flachen Substraten gleicht. Durch Tempern solcher Filme in den Bereich der flüssigkristallinen Mesophasen ändert sich nichts an der Orientierung, bei Erreichen von T_i setzt der übliche Umorientierungs- und Entnetzungseffekt ein.

Als Alternative zu den bereits erwähnten Orientierungsschichten wurden ebenfalls aufgeriebene Polytetrafluoroethylen (PTFE)-Schichten verwendet. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, welches die Ausrichtung einer Vielzahl von Materialien ermöglicht, die so erhaltenen Domänen sind zumeist hochgeordnet.⁶⁵ Die Erzeugung dieser PTFE-Schichten erfolgt durch mechanisches Reiben eines auf 300 bis 330 °C geheizten Substrates mit einem Teflon-Block, wodurch eine dünne Schicht parallel angeordneter PTFE-Stränge auf der Oberfläche des Substrates verbleiben. Der Prozess des Aufreibens von Teflon kann dabei sowohl manuell als auch maschinell erfolgen (Abbildung 19).



Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Apparatur zur Beschichtung flacher Substrate mit PTFE-Orientierungsschichten. Halterung des Substrates und des Teflonblocks sind beheizbar, das Substrat wird mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit gegen den PTFE-Block bewegt.

Da es sich bei PTFE um ein hydrophobes Material handelt, welches von Flüssigkeiten im allgemeinen nicht benetzt wird, beobachtet man für die beschriebenen Orientierungsschichten starke Effekte auf Flüssigkeiten. Tropfen, welche auf eine PTFE-Orientierungsschicht aufge-

bracht werden, nehmen eine stark elongierte Form an, wobei die Längsachse des Tropfens parallel zur Auftragsrichtung des Teflons liegt. Somit wird bereits während des Aufschleuderns selbst eine Ausrichtung der abfließenden Flüssigkeit erzielt, da diese bevorzugt parallel zu den PTFE-Strängen seitlich vom Substrat abfließt.

Ada-PBT-Schichten, die auf einer PTFE-Orientierungsschicht auf einem Glasobjektträger durch Aufschleudern aus einer 1%igen Lösung in Chloroform präpariert werden, bilden homogene, geschlossene Filme. Untersucht man die erhaltenen Filme polarisationsmikroskopisch, so erkennt man eine Textur, die für eine uniaxial-liegende Ausrichtung spezifisch ist (Abbildung 20).

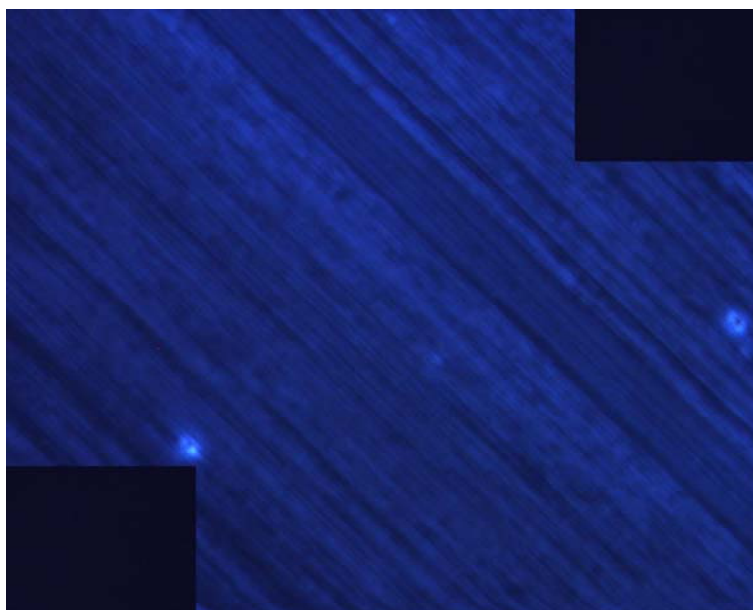


Abbildung 20: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines Ada-PBT-Filmes auf einem mit PTFE-beschichtetem Glasobjektträger direkt nach dem Aufschleudern aus 1%iger Lösung in Chloroform. Die Probe befindet sich zwischen gekreuzten Polarisatoren, der Direktor der Orientierungsschicht bildet einen 45° Winkel zu den Direktoren der Polarisatoren. Das eingesetzte Bild oben rechts zeigt die selbe Probe nach Drehung um 45° , das eingesetzte Bild unten links zeigt einen mit PTFE-beschichteten Glasobjektträger ohne Ada-PBT-Film in 45° -Stellung zu den Polarisatoren.

Dieser Befund ist überraschend, da während der Präparation der Proben T_g des Flüssigkristalls nicht überschritten wird, somit kann die beobachtete Orientierung nicht durch einen flüssigkristallinen Selbstorganisationsprozess verursacht werden. Als alternative Orientierungsmechanismen sind beispielsweise ein epitaktisches Wachstum während des Aufschleuderprozesses denkbar oder aber auch das Auftreten einer lyotropen Phase während der Verdunstung des Lösungsmittels. Darüber hinaus ist ein Mechanismus in Betracht zu ziehen, der auf dem

anisotropen Abfließverhalten des Lösungsmittels von dem PTFE-beschichteten Substrat beruht.

Tempert man eine solche orientierte Ada-PBT-Schicht, so ändert sich die Textur beim Erreichen der flüssigkristallinen Mesophasen nicht. Wird der Film jedoch aufgeschmolzen, setzt erwartungsgemäß eine Entnetzung ein, diese bleibt bei erneuter Unterschreitung von T_i irreversibel.

Für eine genauere Analyse der erzielten Orientierung wurden polarisierte Absorptions- und Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Hierfür sind die gleichen Betrachtungen gültig, die bereits für die polymerdispergierten, verstreckten Systeme gelten. Da Triphenylene ein Übergangsdipolmoment besitzen, welches in der Ebene des aromatischen Kernes liegt, ist für die flüssigkristallinen Kolumnen maximale Absorption bzw. Emission senkrecht zu den Molekülstapeln zu erwarten. Messungen des Lineardichroismus müssen somit für eine uniaxialliegende Ausrichtung des Triphenylens ein Maximum senkrecht zum Direktor der Orientierungsschicht ergeben.

Zunächst wurden polarisierte Fluoreszenzmessungen an Filmen direkt nach Aufschleudern des Flüssigkristallfilmes durchgeführt. Für solche Systeme wurde ein Lineardichroismus gefunden, die Fluoreszenzintensität lag hierbei senkrecht zum Direktor der PTFE-Schicht um etwa einen Faktor von 2,5 höher als bei Messungen parallel dazu (Abbildung 21).

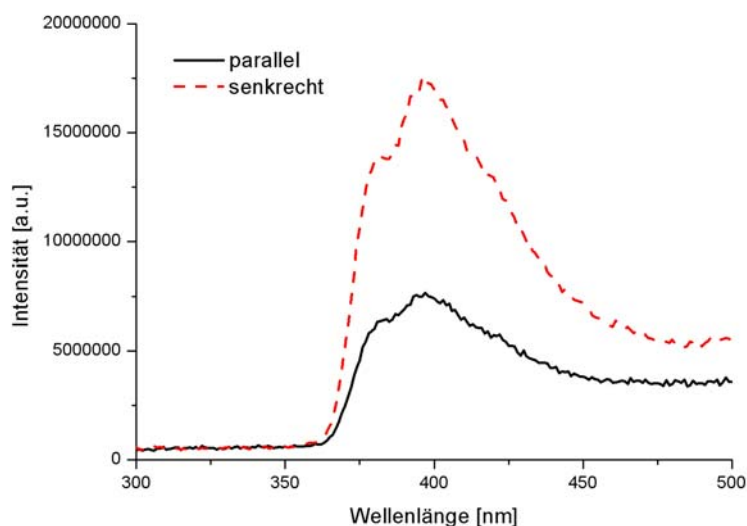


Abbildung 21: Fluoreszenzspektren eines Ada-PBT-Filmes auf einer Teflonorientierungsschicht auf einem Glasobjektträger direkt nach dem Aufschleudern aus Lösung. Die Detektion der Spektren erfolgte mit einem Polarisator senkrecht und parallel zur Orientierungsschicht ausgerichtet, die Anregung erfolgte mit unpolarisiertem Licht.

Somit liefert eine polarisierte Fluoreszenzmessung einen weiteren Beleg dafür, dass die angestrebte uniaxial-liegende Ausrichtung der flüssigkristallinen Kolumnen erfolgt ist.

Kurzzeitiges Erwärmen einer solchen Probe über die Glas temperatur des Flüssigkristalls hinaus führt zu einer Verbesserung der Orientierung, wie sich durch eine erneute Messung des Fluoreszenzdichroismus belegen lässt. Durch das Aufheizen in eine flüssigkristalline Mesophase des Systems steigert sich D_R auf einen Wert von etwa drei (Abbildung 22). Dieser Befund ist unabhängig davon, ob in die Col_{hp}-Phase (100 °C) oder in die Col_{ho}-Phase (180 °C) geheizt wird.

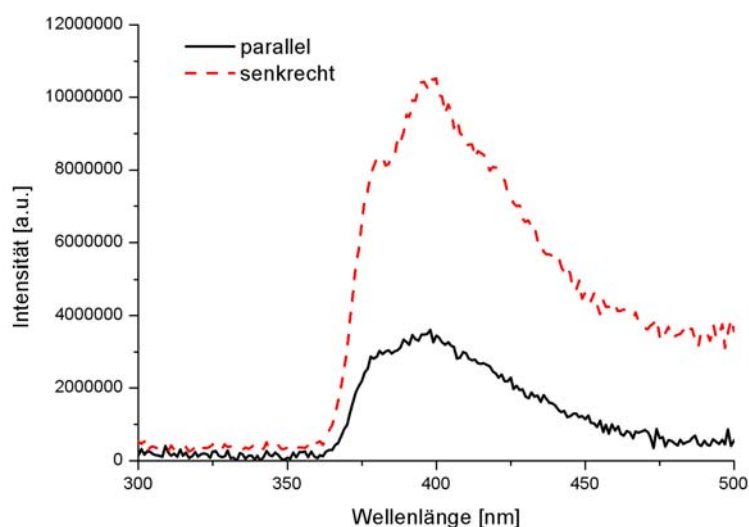


Abbildung 22: Fluoreszenzspektren eines Ada-PBT-Filmes auf einer Teflonorientierungsschicht auf einem Glasobjektträger nach 15minütigem Tempern auf 100 °C. Die Detektion der Spektren erfolgte mit einem Polarisator senkrecht und parallel zur Orientierungsschicht ausgerichtet, die Anregung erfolgte mit unpolarisiertem Licht.

Dieses Verhalten kann mit einer Verbesserung der bereits nach dem Aufschleudern vorhandenen Orientierung durch überschreiten von T_g erklärt werden. Durch Erwärmen in den Bereich der flüssigkristallinen Mesophasen erhält das System, aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Moleküle, die Möglichkeit zu einer Relaxation in einen energetisch günstigeren, höher geordneten Zustand.

Der tatsächliche Ordnungsparameter dieser uniaxial-liegenden Systeme ist aus diesen Messungen jedoch nur mit großen Einschränkungen bestimmbar. Zwar kann man aus dem Emissions- D_R -Wert eine Abschätzung durchführen, dies ist beispielsweise für lineare Farbstoffmoleküle der Fall (Gleichung 1).^{66,67}

$$S' = \frac{D_R - 1}{D_R + 2} \quad \text{(Gleichung 1)}$$

Für eine Bestimmung des Ordnungsparameters ist zu beachten, dass es bei Messungen des Fluoreszenzdichroismus zu geringeren Werten kommen kann, als den theoretisch durch das System erreichbaren. Dies ist darin begründet, dass es zu einem Exzitationsenergietransfer (EET) und zu molekularer Rotation während der Lebensdauer des angeregten Zustandes kommen kann.⁶⁸ Letzteres kann für lineare Systeme weitgehend ausgeschlossen werden, für kolumnar-diskotische Triphenylene hingegen dürfte diese Annahme nicht zulässig sein.

Für eine genauere Analyse der Orientierungsordnung sind zusätzliche Messungen nötig, in denen sowohl Anregung als auch Emission polarisiert werden.⁶⁸ Es wird mit vier unterschiedlichen Polarisatorstellungen im Anregungs- und Emissionsstrahlengang I_{VV} , I_{VH} , I_{HV} , I_{HH} gemessen (Gleichung 2). Die Indizes H und V bezeichnen dabei die Stellung des Anregungs- und Emissionspolarisators (V für vertikal und H für horizontal). Aus diesen Messungen lässt sich die molekulare Anisotropie r bestimmen, welche eine Aussage über die Orientierung des Systems ermöglicht.

$$r = \frac{I_{VV} - I_{VH}}{I_{VV} + 2 I_{VH}} \quad \text{(Gleichung 2)}$$

Ausgehend von r können nun die Orientierungsordnungsparameter $P_2(\cos^2)$ (identisch mit S) und $P_4(\cos^4)$ berechnet werden. Eine detailliertere Analyse des Ordnungsparameters, wie von Schartel et al.⁶⁸ beschrieben, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Voraussetzung hierfür wäre eine bessere Homogenität der vermessenen Filme gewesen, um Fluoreszenzintensitätsschwankungen durch Inhomogenitäten ausschließen zu können.

Um eine Bestimmung des Ordnungsparameters der Proben zu ermöglichen, wurde neben polarisierter Fluoreszenzspektroskopie auch polarisierte Absorptionsspektroskopie durchgeführt. Hierzu wurden PTFE-Orientierungsschichten auf Quarzglasobjektträgern präpariert, welche für UV-Licht transparent sind. Die Präparation der flüssigkristallinen Filme erfolgte analog zu den Proben, welche für die Fluoreszenzmessungen hergestellt wurden. Nach dem Aufschleudern des Filmes wurden die Proben zunächst kurz oberhalb von T_g getempert, bevor dann die Absorptionsdichroismusmessung erfolgte. Hierbei wurde sich ein dichroisches Verhältnis von $D_R = 6,5$ gefunden (Abbildung 23).

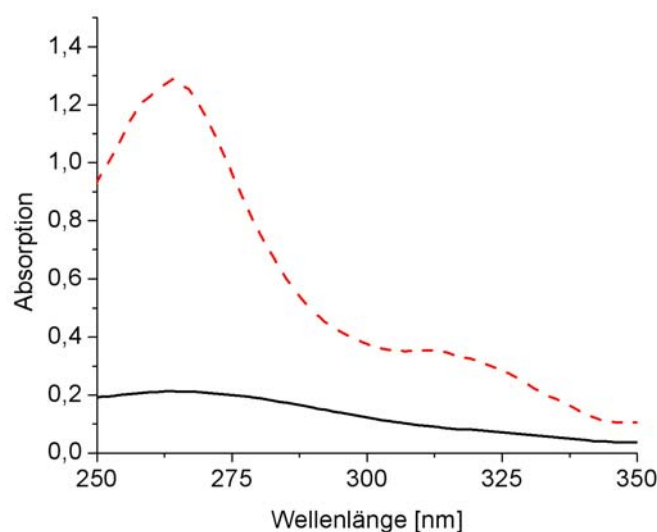


Abbildung 23: Absorptionsspektren eines Ada-PBT-Filmes auf einer PTFE-Orientierungsschicht auf Quarzglas parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung. Vor der Probe wurde ein Linearpolarisator in den Strahlengang gebracht und senkrecht bzw. parallel zur Verstreckrichtung ausgerichtet.

Aus diesem dichroischen Verhältnis kann nun direkt der Ordnungsparameter berechnet werden (Gleichung 3).

$$S = \frac{E_{\perp} - E_{\parallel}}{E_{\perp} + 2E_{\parallel}} \quad \text{(Gleichung 3)}$$

Es ergibt sich ein Wert von $S = 0,65$, dieser Wert ist deutlich größer als der aus den Fluoreszenzspektren errechnete. Trotzdem ist der Ordnungsparameter des Systems geringer als vergleichbare Werte linearer Substanzen. Da es sich allerdings nicht um den Ordnungsparameter der Kolumnen handelt, sondern um den der diskotischen Moleküle, kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Ordnungsgrad der Molekülstapel über den beobachteten Werten liegt.

Eine uniaxial-liegende Textur kolumnar-diskotischer Flüssigkristalle durch Aufschleudern aus Lösung auf PTFE-Orientierungsschichten zu erhalten ist auf einfache Art möglich, die erhaltenen Strukturen sind sofort orientiert. Kurzzeitiges Erwärmen der Proben in den Bereich der flüssigkristallinen Mesophasen erhöht diese Orientierung noch.

Durch die Verwendung von Teflon-Orientierungsschichten konnte erstmals ein einfaches Verfahren zu einer uniaxialen Strukturierung dünner kolumnar-diskotischer Filme demonstriert werden. Eine Verarbeitung der kolumnar-diskotischen Materialien ist möglich. Als Sub-

strate für die Filme kommen außer Glas auch beispielsweise Siliziumwafer, Aluminiumfolie oder andere Materialien in Frage, welche die thermischen Bedingungen während des Beschichtungsvorganges mit Teflon unbeschadet überstehen.

Erst in jüngster Zeit ist mit dem Aufbringen von kolumnar-diskotischen Flüssigkristallen in Lösung über eine Düse, die während des Beschichtens über das Substrat hinweg bewegt wird, ein alternatives Verfahren zur Herstellung uniaxial-liegender, kolumnar-diskotischer Schichten gefunden worden.⁶⁹

4. Kolumnar-diskotische Flüssigkristalle in organischen Feldeffekttransistoren

4.1 Triphenylene als Ladungstransportschicht in Feldeffekttransistoren

Feldeffekttransistoren sind bedeutender Bestandteil der modernen Elektronik, insbesondere der Bau integrierter Schaltkreise wurde durch ihre Verwendung erst ermöglicht. Das Funktionsprinzip eines Feldeffekttransistors beruht auf einer Halbleiterschicht, welche sich zwischen der sogenannten Source- und der Drain-Elektrode befindet, und die durch Anlegen einer Spannung an der Gate-Elektrode leiten werden kann (Abbildung 24). Die Zone zwischen Source- und Drainelektrode wird als Kanal bezeichnet, sie ist durch die Kanallänge, den Abstand zwischen Source- und Drain-Elektrode und die Kanalbreite charakterisiert. In diesem Kanal kann durch Anlegen einer Spannung an der Gate-Elektrode und der damit einhergehenden Potentialänderung, eine leitfähige Zone induziert werden, wodurch ein Stromfluss zwischen Source und Drain-Elektrode möglich wird. Der Transistor ist dann im „on“-Zustand. Im Ruhezustand, das heißt ohne angelegte Gate-Spannung, ist hingegen kein Stromfluss entlang des Kanals möglich, der Transistor ist im „off“-Zustand. Das Verhältnis aus dem Stromfluss im „on“ und „off“-Zustand ist eine wichtige Kenngröße eines Feldeffekttransistors, für Schaltungen ist ein hoher Wert Voraussetzung.

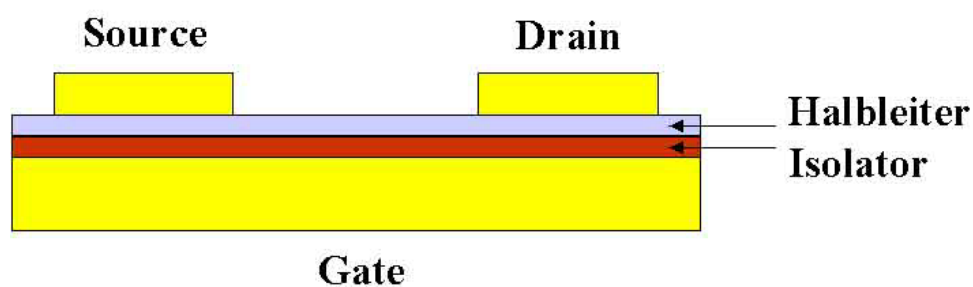


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors.

In organischen Feldeffekttransistoren (OFets) werden organische Halbleitermaterialien als Ladungstransportschicht verwendet, hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten sind dabei die wichtigste Materialeigenschaft für potentiell einsetzbare Substanzen.

Durch die Erzielung einer uniaxial-liegenden Orientierung kolumnar-diskotischer Triphenylene in dünnen Filmen ist die wichtigste Voraussetzung zur Verwendung dieser Substanzklasse als Ladungstransportschicht in organischen Feldeffekttransistoren realisiert.

Die Eignung flüssigkristalliner Materialien für Anwendungen in OFets konnte bereits demonstriert werden,^{70,71} wobei die Ladungstransportschicht jeweils aus einem flüssigkristallinen Polymer besteht. Der Vorteil dieser Substanzklasse gegenüber anderen Verbindungsklassen ist darin zu finden, dass sich Flüssigkristalle gezielt ausrichten lassen, wodurch eine geeignete Orientierung der molekularen π -Orbitale erreicht werden kann. Zudem können sie in einheitlichen Domänen strukturiert werden, wobei Korngrenzen, die einen Ladungstransport einschränken würden, nicht auftreten.

Trotzdem sind bisher die meisten Arbeiten auf dem Gebiet organischer Feldeffekttransistoren mit Verbindungen durchgeführt worden, welche keine Mesophasen ausbilden, beispielsweise Pentacen oder Polythiophene.^{72,73}

Auch molekulare Gläser stellen eine Substanzklasse dar, welche vielfachen Einsatz als Ladungstransportmaterial finden, zumal sowohl Loch- als auch Elektronenleitermaterialien verfügbar sind.⁷⁴

Bei kolumnar-diskotischen Triphenylenderivaten handelt es sich somit um eine Substanzklasse, die grundsätzlich sehr gute Voraussetzungen für eine Verwendung in OFets in sich vereinigt. Sie sind aus Lösung verarbeitbar, flüssigkristallin und durch Selbstorganisationsprozesse orientierbar, sie verglasen und zeigen hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Dieses Kapitel der vorgelegten Arbeit beschäftigt sich mit der Eignung von Triphenylenen als organisches Ladungstransportmaterial in Feldeffekttransistoren. Die durchgeführten Untersuchungen fanden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Salbeck, Universität Kassel, statt.

4.2 Feldeffekttransistoren mit aufgedampften Triphenylenschichten

Die Präparation von OFets kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Die Struktur eines Feldeffekttransistors wird von einem Substrat, welches für gewöhnlich gleichzeitig als Gate-Elektrode fungiert, einer Isolatorschicht, einer Ladungstransportschicht und den Source- und Drain-Elektroden gebildet.

In Vorversuchen zur uniaxial-liegenden Strukturierung von Ada-PBT auf Siliziumwafern wurde festgestellt, dass die gewünschte Ausrichtung der flüssigkristallinen Kolumnen bei Verwendung einer Orientierungsschicht nur gelingt, wenn die Filmpräparation durch Auf-

schleudern aus Lösung erfolgt. Dampft man das kolumnar-diskotische Material hingegen auf eine PTFE-Orientierungsschicht auf, so findet man eine ungeordnete Filmstruktur, die nicht die gewünschte uniaxiale Orientierung aufweist. Somit ist man bei der Herstellung der Transistoren auf ein Verfahren angewiesen, welches eine Verarbeitung des Diskoten mittels Aufschleudern aus Lösung ermöglicht.

Eine Methode, OFets zu präparieren besteht in einem schrittweisen Aufbau der unterschiedlichen Schichten von unten nach oben. Hierbei werden die Source- und Drainelektroden zum Schluss aufgebracht und von oben kontaktiert ("top-contact", Abbildung 25). Die Präparation der organischen Ladungstransportschicht kann hierbei mittels der üblichen filmbildenden Verfahren geschehen, beispielsweise Aufschleudern aus Lösung.

Eine alternative Technik besteht darin, zunächst eine komplette Transistorarchitektur mittels mehrerer konsekutiver photolithographischer Schritte zu realisieren und als letzten Verfahrensschritt die Ladungstransportschicht aufzubringen, normalerweise durch Aufdampfen der Substanz im Hochvakuum (Abbildung 26). Die Kontaktierung der Source- und Drainelektroden erfolgt hierbei entweder ebenfalls von oben, hierfür muss ein Teil der aufgebrachten Ladungstransportschicht entfernt werden, oder von unterhalb des Substrates ("bottom-contact"). Aus verfahrenstechnischen Gründen ist eine OFet-Präparation mit einer PTFE-Orientierungsschicht für photolithographisch erzeugte Strukturen nicht möglich.

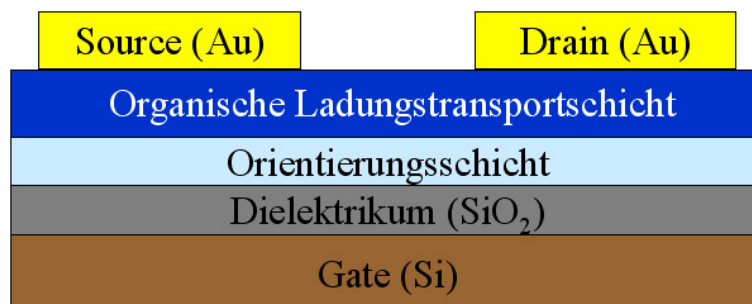


Abbildung 25: Schematische Darstellung einer Feldeffekttransistorarchitektur, wie sie bei einem schrittweisen Aufbau erhalten wird. Die Source- und Drain-Elektroden werden zum Schluss aufgedampft, die Präparation der organischen Ladungstransportschicht kann durch Aufschleudern aus Lösung erfolgen, eine Orientierungsschicht kann in die Transistorstruktur integriert werden.

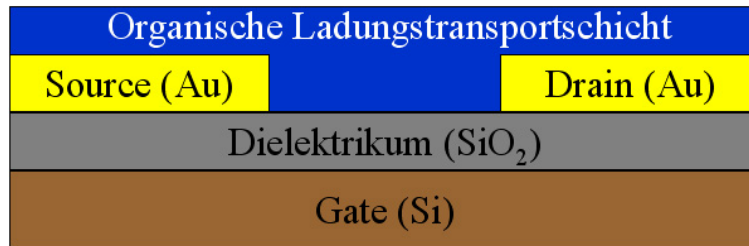


Abbildung 26: Schematische Darstellung einer Feldeffekttransistorarchitektur, wie sie durch photolithographische Verfahren realisiert werden kann. Das Aufbringen der organischen Ladungstransportschicht erfolgt hierbei als letzter Prozessschritt, eine Orientierungsschicht kann nicht in die Struktur integriert werden.

Um zunächst grundlegende Studien an Triphenylenen als Ladungstransportschicht in organischen Feldeffekttransistoren durchzuführen, wurden Transistoren mit einer aufgedampften Ada-PBT-Schicht hergestellt. Hierzu wurden photolithographisch präparierte Transistorenarchitekturen mit einer Kanallänge $L = 2 \mu\text{m}$ und einer Kanalbreite $W = 2\text{mm}$ eingesetzt. In diese Transistoren konnte keine Orientierungsschicht für das diskotische Material integriert werden, eine geeignete uniaxial-liegende Orientierung der flüssigkristallinen Kolumnen erfolgt somit nicht..

Die präparierten OFets wurden nun vermessen, wobei die Messungen an Luft und im Vakuum durchgeführt wurden. Nachfolgend sind jeweils die Transfercharakteristik (Abbildung 27), die output-Charakteristik (Abbildung 28) und die Hysterese (Abbildung 29) der Transistoren bei Messung an Luft und im Vakuum aufgeführt.

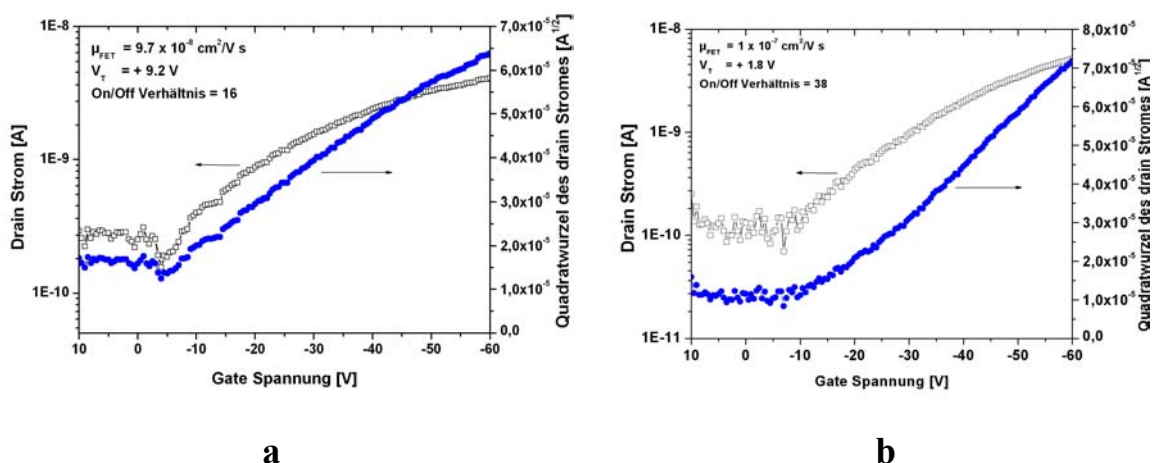
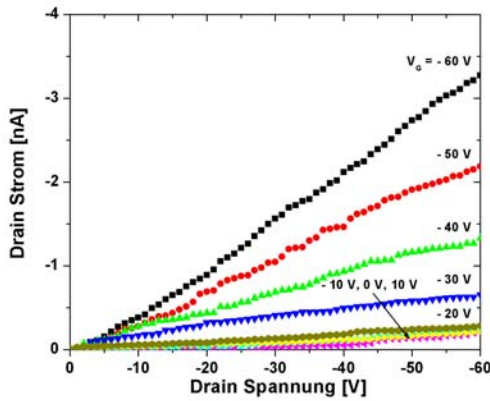
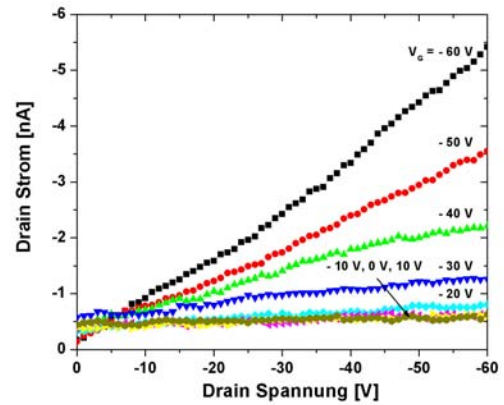


Abbildung 27: Vergleich der Transfercharakteristika der gemessenen OFets an Luft (a) und im Vakuum (b). Die auftretenden Ströme zwischen Source- und Drain-Elektrode liegen im Nanoamperebereich, die jeweiligen Ladungsträgermobilitäten bei etwa $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Das on/off-Verhältnis an Luft beträgt 16, im Vakuum 38.

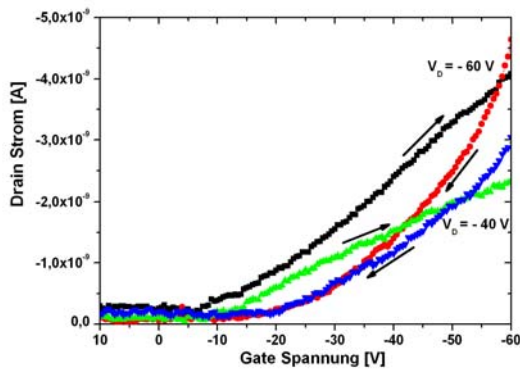


a

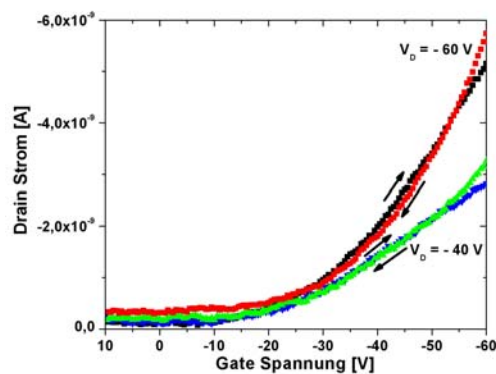


b

Abbildung 28: Vergleich der output-Charakteristika der gemessenen OFets an Luft (a) und im Vakuum (b). Die Strom-Spannungskurven verlaufen linear, die auftretenden Ströme liegen im Nanoamperebereich, der Sättigungsbereich der Kurven wird nicht erreicht.



a



b

Abbildung 29: Vergleich der auftretenden Hysterese der vermessenen OFets an Luft (a) und im Vakuum (b). Während an Luft eine starke Hysterese auftritt, ist dies im Vakuum nicht der Fall, die Pfeile kennzeichnen ansteigende bzw. abfallende Kurvenäste.

Als Transfercharakteristik bezeichnet man Auftragungen des Drain-Stromes gegen eine ansteigende und abfallende Gate-Spannung, diese erlaubt eine Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ (Gleichung 4).

$$I_D = \frac{W}{2L} C \mu (V_G - V_T)^2$$

Gleichung 4

Hierbei bezeichnet C die Isolatorkapazität, I_D den Drainstrom, V_G die Gatespannung und V_T die Schwellenspannung, die als Fitparameter dient.

Die errechneten Ladungsträgermobilitäten sind mit Werten von jeweils etwa $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um fünf Größenordnungen geringer als die Werte, welche für einen Transport entlang der Kolumnen bei Time-of-Flight Messungen an kolumnar-diskotischen Triphenylenen erhalten werden.¹³ Somit liegen die Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit deutlich unterhalb der Werte, welche für übliche organische Ladungstransportmaterialien gefunden werden.⁷² Da die Triphenylenschicht jedoch nicht uniaxial orientiert, sondern ungeordnet ist und somit keine geeignete Ausrichtung der Kolumnen vorliegt, ist dieser Befund nicht überraschend. Immerhin muss ein Transport senkrecht zu den Kolumnen erfolgen muss. Darüber hinaus könnten Korngrenzen den Ladungstransport weiter verschlechtern. Mit Hilfe dieses Argumentes lassen sich auch die niedrigen auftretenden Ströme zwischen Source- und Drain-Elektrode erklären. Eine Analyse der Output-Charakteristiken zeigt, dass das übliche Verhalten für OFets, nämlich der Übergang in einen Sättigungsbereich bei Erreichen einer gewissen Drainspannung im betrachteten Messbereich nicht beobachtet wird.

Die gefundenen on/off-Verhältnisse, d.h. die Verhältnisse der gemessenen Ströme zwischen Source und Drain-Elektrode mit und ohne angelegter Gate-Spannung, liegen mit Werten von 16 an Luft bzw. 38 im Vakuum in einem, für OFets, normalem Bereich.

Die Tatsache, dass man eine deutliche Steigerung des on/off-Verhältnisses im Vakuum beobachtet, korreliert mit der Tatsache, dass nur an Luft eine deutliche Hysterese in der Drain-Strom/Gate-Spannungs-Charakteristik auftritt (Abbildung 29). Diese Tatsache lässt sich damit erklären, dass Sauerstoff als Redox-Dopant fungiert.⁷⁵

Somit lässt sich für Feldeffekttransistoren mit aufgedampften Ada-PBT-Schichten konstatieren, dass grundsätzlich ein feldabhängiges Transistorverhalten beobachtet wird, aufgrund der nicht vorhandenen Orientierung des kolumnar-diskotischen Materials jedoch die beobachteten Kenngrößen im Vergleich zu anderen organischen Materialien nicht konkurrieren können.

4.3 Feldeffekttransistoren mit uniaxial-legend orientierter kolumnar-diskotischer Ladungstransportschicht

Um OFets mit einer uniaxial-legend ausgerichteten, kolumnar-diskotischen Ladungstransportschicht zu präparieren, ist ein schrittweiser Aufbau der Transistorarchitektur notwendig, wobei die Source- und Drain-Elektroden als letzte aufgebracht werden. Diese Verfahren ermöglichen es, zunächst auf einem geeigneten Substrat, beispielsweise einem Siliziumwaver,

eine PTFE-Orientierungsschicht aufzubringen, auf welche dann die flüssigkristalline Schicht aufgeschleudert werden kann.

Zwar wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche unternommen, entsprechende Transistorarchitekturen zu präparieren und zu charakterisieren, jedoch traten bei der Vermessung technische Probleme auf, die nicht überwunden werden konnten.

Die grundsätzliche Möglichkeit, organische Feldeffekttransistoren aus kolumnar-diskotischen Flüssigkristallen, welche mittels einer PTFE-Orientierungsschicht ausgerichtet werden, zu bauen, wurde jedoch kürzlich von anderen Forschungsgruppen demonstriert.⁷⁶

5. Nanostrukturen kolumnar-diskotischer Triphenylenderivate durch Benetzung nanoporöser Template

5.1 Nanoporöse Template

In diesem Abschnitt der vorgelegten Arbeit werden Untersuchungen zur Herstellung von flüssigkristallinen Nanostrukturen durch Benetzung nanoporöser Template vorgestellt. Hierzu wird eine Methode von Martin adaptiert,³¹ die auf der Verwendung poröser Template zur Abformung eindimensionaler Nanoobjekte aus dem eigentlichen Zielmaterial beruht.

Flüssigkeiten mit einer niedrigen Oberflächenenergie⁷⁷ spreiten auf Substraten mit einer hohen Oberflächenenergie vollständig³⁵. Dieses Phänomen kann ausgenutzt werden, um die Poren poröser Template aus Hochenergiematerialien mit einem breiten Spektrum von Materialien zu füllen. In Gegenwart von Polymeren bilden sich mesoskopische Filme auf den Porenwänden, aus denen durch Einfrieren des Füllprozesses wiederum Nanoröhrchen erhalten werden können^{41,78,81}.

Poröses Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist aufgrund seiner hohen Oberflächenenergie ein geeignetes Templatmaterial. Selbstgeordnete Porennarrays mit einem polykristallinen Ordnungsgrad können mit Porendurchmessern von 25 bis 400 nm hergestellt werden.³³ In diesem Porendurchmesserbereich können gegebenenfalls bereits Effekte geometrischer Beschränkung, wie sie für kolumnar-diskotische Systeme bekannt sind,^{24,25,58} auftreten, die zu einer Beeinflussung des Phasenverhaltens, der Natur des beobachteten Glasübergangs und zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbande führen. Sie sind für Systeme mit Abmessungen im Bereich von 25 bis 200 Ångström bekannt.

5.1.1 Herstellung hochgeordneter nanoporöser Aluminiumoxidtemplate

Poröses Aluminiumoxid mit einer ungeordneten Porenstruktur ist seit langem kommerziell erhältlich, neuerdings sind darüber hinaus Al_2O_3 -Strukturen mit einer hochgeordneten Porenstruktur zugänglich.

Hierzu wird ein Selbstorganisationsprozess während des elektrochemischen Ätzens von Aluminiumoxid ausgenutzt, welcher erstmals 1995 beschrieben wurde.³³ Mittels eines Zweistufenprozesses ist es möglich, geordnetes Aluminiumoxid mit einem polykristallinen Ord-

nungsgrad und sich über 10-20 Gitterkonstanten erstreckende Domänen herzustellen (Abbildung 30).⁷⁹ Durch die Wahl des während des Ätzprozesses eingesetzten Potentials ist die Gitterkonstante des Porenarrays steuerbar, während der verwendete Elektrolyt den Porendurchmesser beeinflusst. Selbstgeordnetes Porenwachstum tritt auf, wenn die Porosität (Flächenanteil der Porenöffnungen an der gesamten Oberfläche) 10% beträgt.⁸⁰ Die Dispersität der Porendurchmesserverteilung (Quotient aus mittlerem Porendurchmesser und der Standardabweichung) liegt hierbei bei acht Prozent und ist deutlich geringer als bei kommerziellen porösen Aluminiumoxidmembranen, wo diese 20% beträgt. Nach dem Ätzen können die Poren naßchemisch kontrolliert aufgeweitet werden.

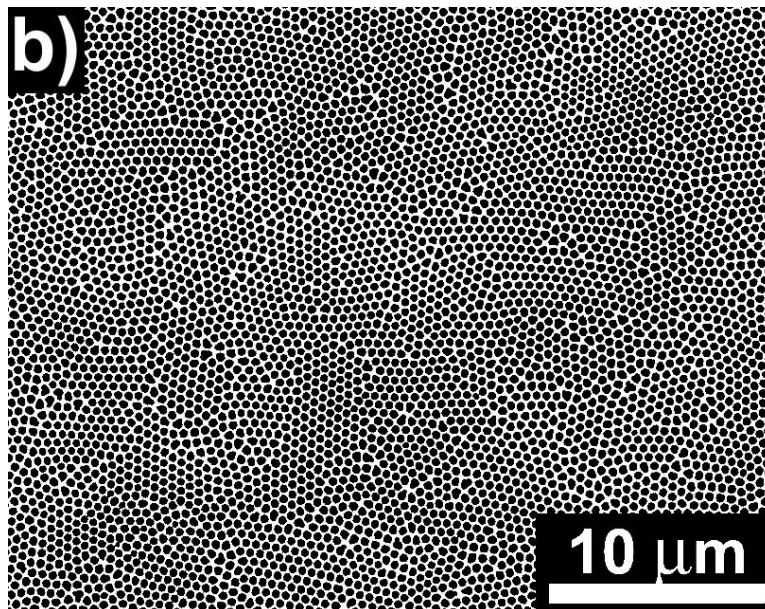


Abbildung 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nanoporösen Aluminiumoxidtemplates.

Die Verwendung hochgeordneter Template ist für die angestrebten Untersuchungen gegenüber ungeordneten porösen Aluminiumoxidmembranen von Vorteil, da mit ihrer Hilfe wesentlich definiertere Nanoobjekte hergestellt werden können. Die Poren sind parallel zueinander angeordnet, sehr regelmäßig geformt, nicht miteinander verbunden und sie weisen hohe Aspektverhältnisse auf.

5.2 Benetzung nanoporöser Templatstrukturen

Die Benetzung nanoporöser Template kann entweder durch Aufbringen einer Schmelze oder einer Lösung erfolgen. Hierbei kommt es, wie in Abbildung 5 gezeigt, zu der Ausbildung ei-

nes mesoskopischen precursor-Filmes. Das Spreitungsverhalten einer Flüssigkeit auf einem Substrat kann mittels des Spreitungsparameters S beschrieben werden (Gleichung 5).

$$S = \gamma_{s,v} - (\gamma_{l,v} + \gamma_{s,l}) \quad \text{(Gleichung 5)}$$

Hierbei bezeichnen $\gamma_{s,v}$ und $\gamma_{l,v}$ die Oberflächenspannung des Substrates und der Flüssigkeit, $\gamma_{s,l}$ bezeichnet die Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit. Nimmt S einen positiven Wert an, so überwiegen die Adhensionskräfte zwischen Flüssigkeit und Substrat die Kohensionskräfte der Flüssigkeit. In diesem Fall kommt es zu einer vollständigen Spreitung der Flüssigkeit auf dem Substrat. Für die Benetzung eines hochenergetischen, anorganischen Substrates wie Aluminiumoxid mit einer niederenergetischen Flüssigkeit, wie sie organische Substanzen im allgemeinen darstellen, ist dies der Fall.^{35,36}

Auf den Porenwänden nanoporöser Al_2O_3 -Template erfolgt somit eine sehr schnelle Ausbildung eines dünnen Filmes, wobei die Poren komplett bedeckt werden. Wie bereits erläutert, handelt es sich bei der Benetzung um einen hauptsächlich von van der Waals-Wechselwirkungen angetriebenen Vorgang. Da die Benetzung der porösen Templaten im Gegensatz zu den Modellen eines Tropfens auf flachen Substraten hinsichtlich der zu benetzenden Fläche begrenzt ist, und da mit der Flüssigkeit auf der Substratoberfläche ein Reservoir der benetzenden Spezies vorhanden ist, können Relaxationsprozesse auftreten. Hierbei wird eine Schichtdicke erreicht, die hinsichtlich der wirkenden Kräfte zwischen den beiden Phasen günstig ist, generell liegt sie in einem Bereich von 10 bis 40 nm.⁸¹

Hinsichtlich der Stabilität dieser Schicht ist es von entscheidender Bedeutung, ob es sich bei der benetzenden Spezies eine niedermolekulare Verbindung oder ein Polymer handelt. Für ersteren Fall kann es leicht zur Ausbildung von Rayleigh-Instabilitäten kommen,⁸² welche eine komplette Befüllung der Poren bewirken. Die Gegenwart von Polymeren scheint hingegen das Auftreten derartiger Instabilitäten zu unterdrücken. Die Gründe hierfür sind derzeit noch nicht verstanden. Allerdings kann dieses Phänomen zur Herstellung tubularer Objekte ausgenutzt werden.

Die ausgebildete Röhrenstruktur kann durch Verdampfen eines flüchtigen Lösungsmittels oder Abkühlen konserviert werden, wobei das Polymere entweder kristallisiert oder verglast. Um nun sowohl Nanodrähte als auch Nanoröhrchen, welche kolumnar-diskotische Triphenylenderivate enthalten, herzustellen, wurden die nanoporösen Aluminiumoxidmembranen sowohl mit reinem Ada-PBT, als auch mit Ada-PBT und Polystyrol (PS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) enthaltenden Lösungen benetzt.

5. Nanostrukturen kolumnar-diskotischer Triphenylenderivate

Durch Beimischung eines Polymers, sollten polymerdispergierte Flüssigkristall-Nanoröhrchen erhältlich sein. Hierzu wurden Mischungen von Ada-PBT und den Polymeren im Gewichtsverhältnis 1:3 hergestellt. Es wurden sowohl Polystyrol mit massenmittleren Molekulargewichten von 9100 g/mol und 1447000 g/mol, sowie Polymethylmethacrylat mit einem massenmittleren Molekulargewicht von 253000 g/mol eingesetzt.

Beide Polymeren sind amorph. Somit findet keine Kristallisation der Polymermatrix statt. Dies erleichtert die Untersuchung der Nanoröhrchen mit Hilfe von Beugungsmethoden, beispielsweise Röntgen- oder Elektronenbeugung, da auftretende Reflexe nur durch die flüssigkristalline Phase verursacht werden können. Dies ermöglicht ein detailliertes Studium der entstandenen Nanoröhrchen hinsichtlich der Verteilung der unterschiedlichen Komponenten bzw. deren Orientierung.

Ein weiterer Gegenstand der Untersuchungen waren Strukturen, welche durch Beimischung von 9-Dicyanomethylen-2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) erhalten wurden (Abbildung 31).

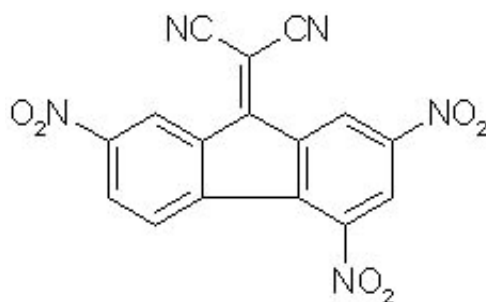


Abbildung 31: Strukturformel von 9-Dicyanomethylen-2,4,7-Trinitrofluorenon

Es ist bekannt, dass die Zugabe des Elektronenakzeptors TNF starken Einfluss auf das Phasenverhalten diskotischer Substanzen hat.⁸³ So bilden Verbindungen, welche keine kolumnaren Strukturen aufweisen, Kolumnen aus; für bereits in Reinsubstanz kolumnare Verbindungen wird der kolumnare Existenzbereich vergrößert. Dies geschieht aufgrund der Bildung von Charge-Transfer-Komplexen zwischen Diskot und TNF, hierbei wird TNF in die kolumnaren Strukturen eingebaut. Für binäre Mischungen im Verhältnis 1:1 beobachtet man eine alternierende Abfolge von Diskot und TNF in den Molekülstapeln.

Die Template wurden mit einer 1:1 Mischung des kolumnar-diskotischen Flüssigkristalls und eines TNF-Derivates benetzt und die entstehenden Strukturen untersucht.

5.3 Morphologie der Nanostrukturen

5.3.1 Nanodrähte

Erwartungsgemäß erhält man bei der Benetzung nanoporöser Aluminiumoxidtemplate eine komplette Porenbefüllung. Untersucht man die entstandenen Nanodrähte nach selektivem Entfernen des Templates mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), beobachtet man sehr regelmäßig geformte Nanodrähte mit hohen Aspektverhältnissen (Abbildung 32).

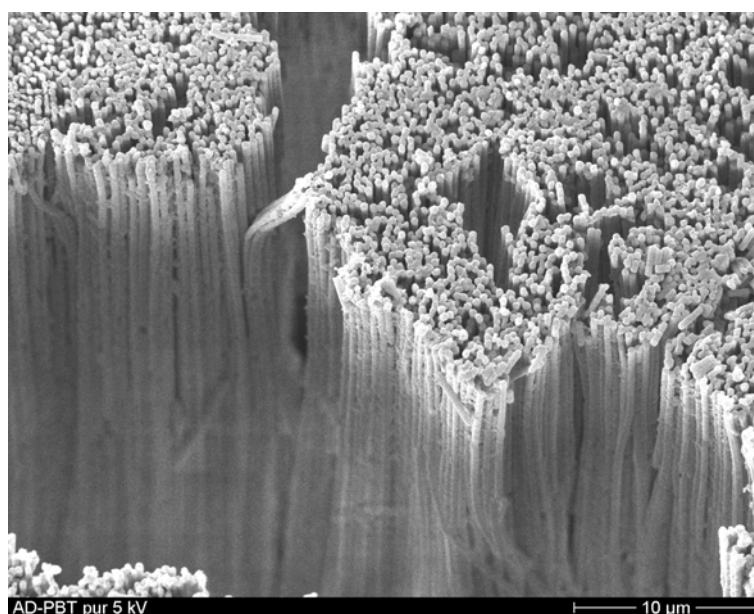


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ada-PBT-Nanodrähten nach selektivem Entfernen des Aluminiumoxidtemplates. Der Porendurchmesser des Templates betrug 400 nm. Die Befüllung mit Ada-PBT erfolgt offensichtlich komplett und weitgehend defektfrei.

Die entstandenen Strukturen zeigen jedoch offensichtlich eine gewisse Bruchtendenz, man findet für Nanodrähte, welche sich aus dem Verbund gelöst haben, verkürzte Aspektverhältnisse (Abbildung 33).

Im Falle der Ada-PBT/TNF-Mischungen erhält man ebenfalls Nanodrähte. Im Unterschied zu den Ada-PBT-Nanodrähten scheinen die Strukturen mechanisch stabiler zu sein, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen kaum kurze Bruchstücke (Abbildung 34).

Diese erhöhte Stabilität hängt möglicherweise mit den verstärkten intermolekularen Wechselwirkungen durch die Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen innerhalb der Kolumnen zusammen.

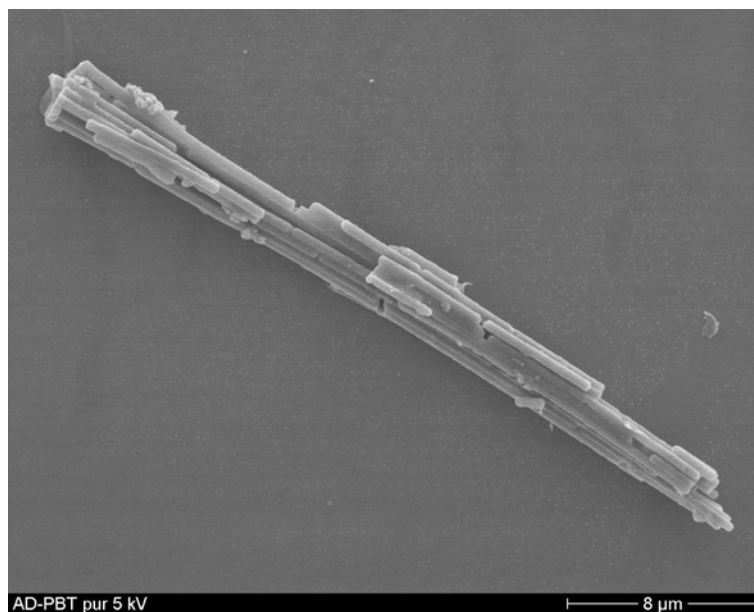


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ada-PBT-Nanodrähten nach selektivem Entfernen des Aluminiumoxidtemplates. Der Porendurchmesser des Templates betrug 400 nm. Man erkennt, dass sich kürzere Bruchstücke gebildet haben. Offensichtlich sind bei diesem Fragment durch das Herauslösen aus dem Verbund der Nanoröhrchen stärkere mechanische Belastungen aufgetreten, somit kommt es zum Zerbrechen der Nanodrähte.

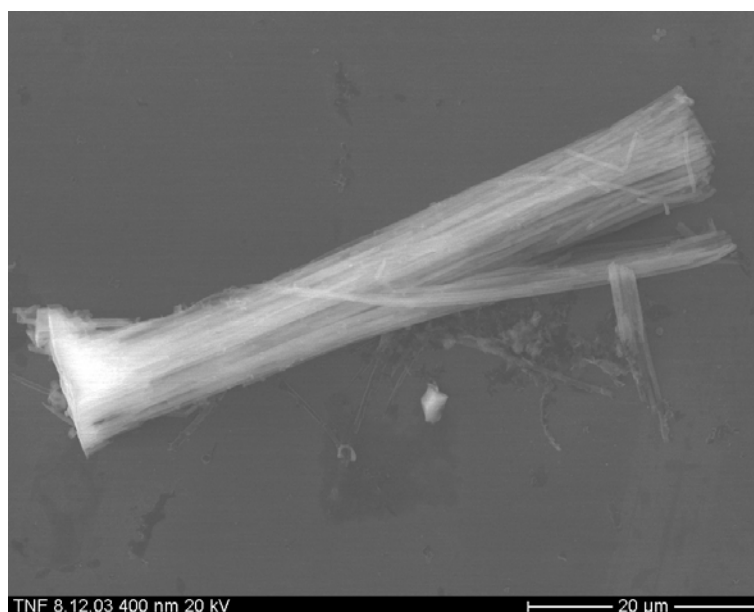


Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ada-PBT/TNF-Nanodrähten nach selektivem Entfernen des Aluminiumoxidtemplates. Der Porendurchmesser des Templates betrug 400 nm. Man beobachtet im Gegensatz zu den Nanodrähten aus reinem Ada-PBT nur wenig kürzere Bruchstücke.

5.3.2 Nanoröhrchen

Ada-PBT/Polystyrol-Lösungen wurden unter Umgebungsbedingungen auf die Template getropft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels Chloroform wurden die Proben 30 Minuten bei 200 °C im Vakuum getempert und dann innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die auf der Oberfläche verbliebene Schicht aus Ada-PBT und Polystyrol wurde anschließend mit einem Skalpell entfernt. Da dieser Film stark an der Oberfläche der Templatmembran anhaftet, gelingt dies nur unvollständig (Abbildung 35).

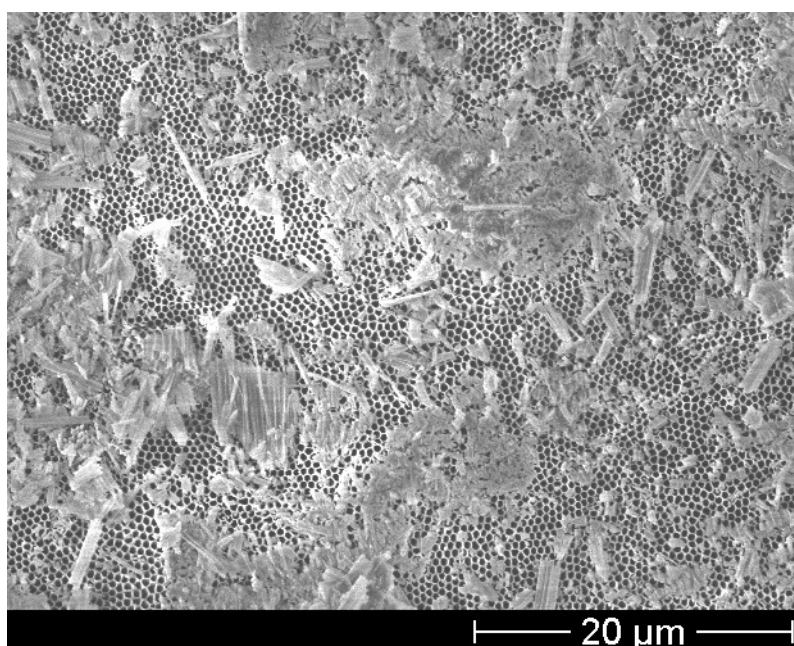


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit einer Ada-PBT/Polystyrol-Mischung (M_w Polystyrol = 1447000 g/mol) benetzten Aluminiumoxidmembranoberfläche (Porendurchmesser 400 nm) nach Entfernen des überschüssigen Materials auf der Templatoberfläche mittels eines Skalpells. Man erkennt, dass die Poren teilweise freigelegt sind, ein Teil der Polymer-Flüssigkristallmischung ist auf der Oberfläche verblieben. Die Hohlräume im Inneren der Röhrchen sind erkennbar.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Nanostrukturen nach selektivem Entfernen des Aluminiumoxidtemplates zeigen, dass sowohl für die Ada-PBT/Polystyrol-Mischungen mit niedrigem wie auch hohem Molekulargewicht Röhrchen erhalten werden. Im Falle des Polystyrols mit einem Molekulargewicht $M_w = 9100$ g/mol findet man nach Entfernen der Templatstruktur zahlreiche Defekte (Abbildung 36). Darüber hinaus findet man aber auch intakte Röhrchen mit großen Aspektverhältnissen (Abbildung 37).

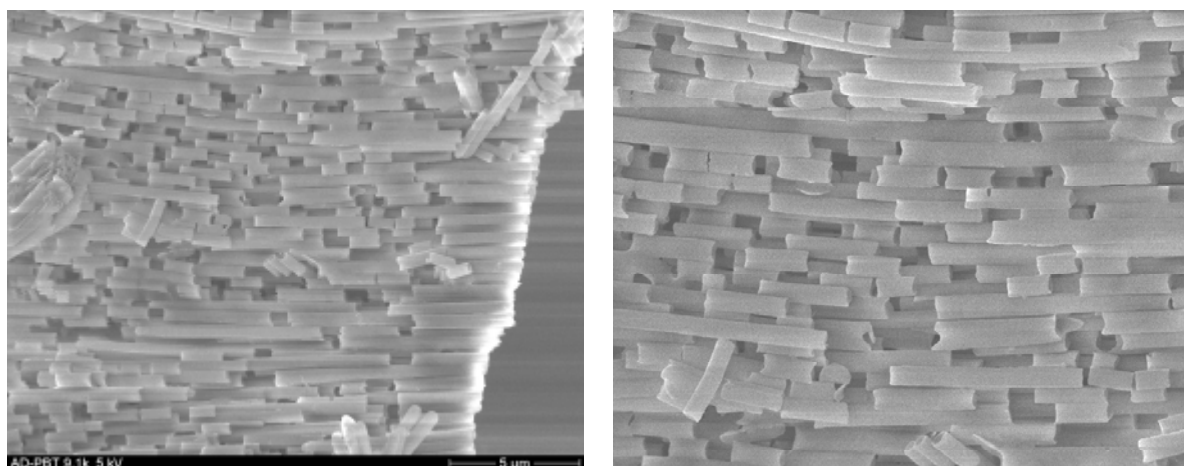


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ada-PBT/Polystyrol-Nanoröhrchen (Gewichtsverhältnis 1:3, M_w Polystyrol = 9100 g/mol). Der Röhrchendurchmesser beträgt 400 nm. Das rechte Bild ist ein vergrößerter Ausschnitt der linken Abbildung, entnommen aus dem oberen linken Bildrand. Man erkennt, dass die Röhrchen an einigen Stellen gebrochen sind.



Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Ada-PBT/Polystyrolnanoröhrchens (Gewichtsverhältnis 1:3, M_w Polystyrol = 9100 g/mol). Die Länge des Röhrchens beträgt ungefähr 40 µm, der Durchmesser 400 nm.

Die Nanoröhrchen mit dem hochmolekularen Polystyrol (M_w Polystyrol = 1447000 g/mol) zeigen im Gegensatz zu den Röhrchen mit einem niedermolekularen Polystyrolanteil zahlreiche, offensichtlich relativ regelmäßige Defekte in den Röhrchenwänden (Abbildung 38). Die beobachteten Defekte könnten durch Phasenseparationsprozesse während der Verdampfung

des Lösungsmittels Chloroform entstanden sein. Hierfür spricht, dass die Defekthäufigkeit bei den das PS mit dem niedrigen Molekulargewicht enthaltenden Röhrchen geringer ist. Wären die Defekte auf mechanische Ursachen zurückzuführen, sollte dies umgekehrt sein (Abbildung 39).

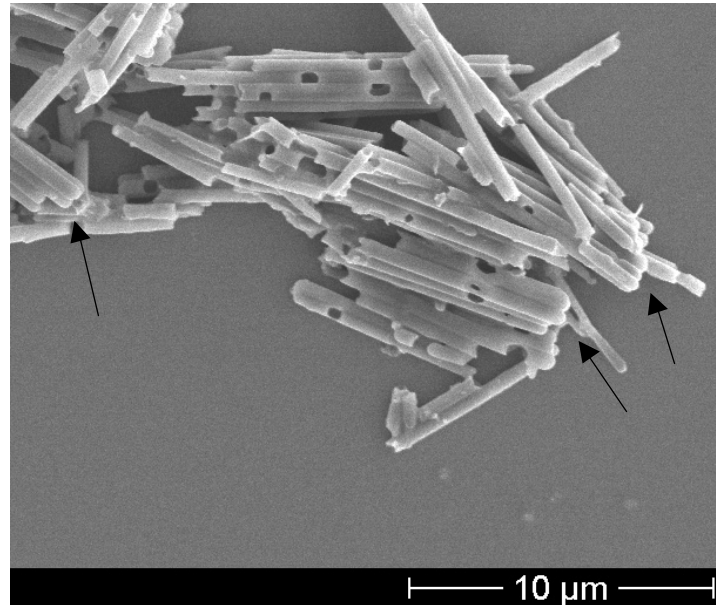


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ada-PBT/Polystyrol-Nanoröhrchen (Gewichtsverhältnis 1:3, M_w Polystyrol = 1447000 g/mol). Der Röhrchendurchmesser beträgt 400 nm. Man erkennt Defekte in den Röhrchenwänden, an diesen Stellen ist der polymerdispergierte Film nicht geschlossen. Man kann auf der Abbildung ebenfalls einige Röhrchenenden beobachten (mit Pfeilen markiert); hier bildet die Röhrchenwand Kappen aus, die eine Replik der Porenböden darstellen.

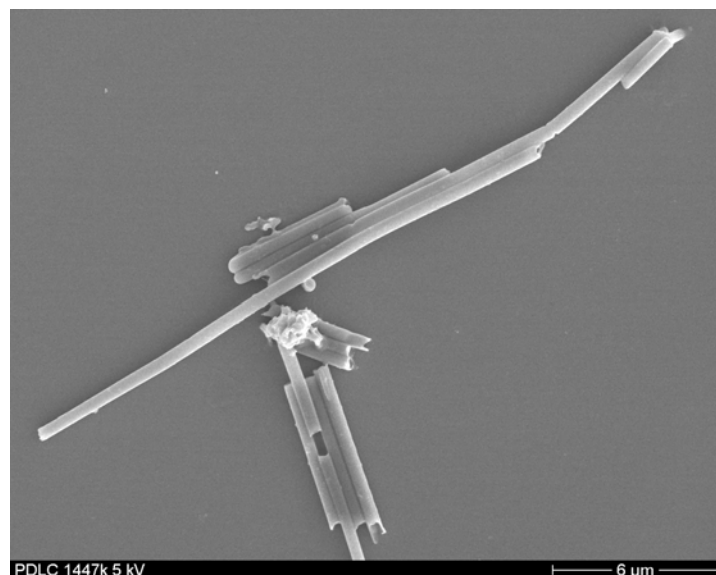


Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ada-PBT/Polystyrolnanoröhrchen (Gewichtsverhältnis 1:3, M_w Polystyrol = 1447000 g/mol). Die Länge der Röhrchen entlang der Bilddiagonale beträgt ungefähr 15 µm, der Durchmesser 400 nm, daneben befinden sich weitere kürzere Fragmente auf der Aufnahme.

Die Präparation der Ada-PBT/PMMA-Nanoröhrchen erfolgte ebenfalls durch Lösungsbenetzung einer 5%igen Lösung einer 1:3 Mischung des Flüssigkristalls mit PMMA ($M_w = 253000 \text{ g/mol}$) in Chloroform. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden die nanoporösen Template entweder direkt untersucht, um die durch Lösungsbenetzung entstandenen Strukturen zu studieren, oder sie wurden zunächst für 15 Minuten im Vakuum bei 200°C getempert, um Relaxationsprozesse zu ermöglichen.

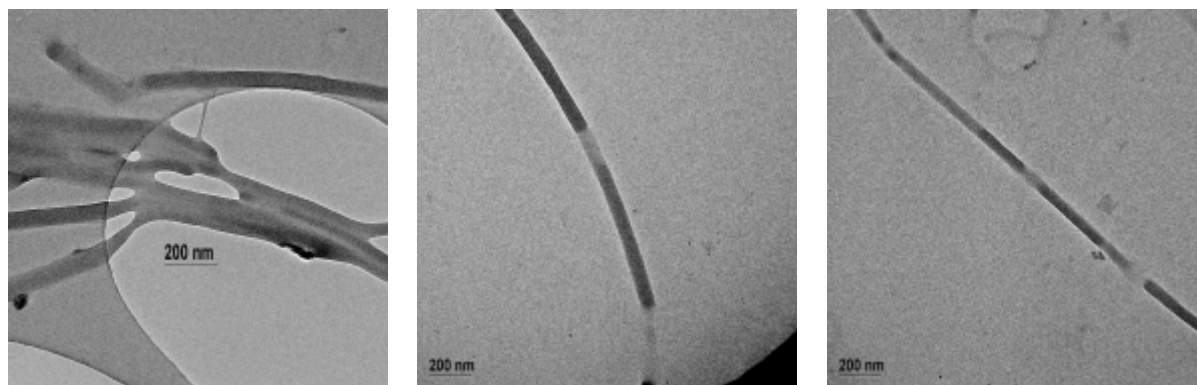
Die auf dem Templat verbliebene Polymer/Flüssigkristallschicht wurde im Anschluss mit einem Skalpell entfernt.

Die Verwendung von PMMA ermöglicht im Gegensatz zu Polystyrol ein selektives Anfärben der Ada-PBT-Domänen mit RuO_4 , welches als Kontrastmittel in der Transmissionselektronenmikroskopie dient.⁸⁴ Rutheniumtetroxid diffundiert durch die Gasphase in das zu untersuchende Material und reagiert mit CC-Doppelbindungen. Aufgrund seiner hohen Ordnungszahl zeigt Ruthenium einen starken Streukontrast und hebt sich so von einer rein organischen Umgebung ab.

Es wurden Nanostrukturen mit Durchmessern von 50 nm und 400 nm transmissionselektronenmikroskopisch untersucht, welche bei 200°C getempert wurden; darüber hinaus auch noch ungetemperte Nanoröhrchen mit einem Durchmesser von 400 nm.

Bei den getemperten Nanostrukturen mit einem Templatporendurchmesser von 50 nm fällt auf, dass die Strukturen teilweise miteinander verwachsen sind. Die Ursache für diesen Befund ist unklar, eventuell sind die Systeme mit Lösungsmitteldämpfen in Kontakt gekommen und dadurch aufgeweicht (Abbildung 40 a). Man findet darüber hinaus auch einzelne Strukturen, bei denen es sich dem Anschein nach um Nanodrähte handelt. Aufgrund der endlichen Dicke des mesoskopischen Filmes erfolgt eine komplette Befüllung der Poren, wenn ihr Durchmesser unter einem für das jeweilige System spezifischen Schwellenwert liegt. Man erkennt auf den Aufnahmen, dass die Nanodrähte abschnittsweise dunkel oder hell erscheinen (Abbildung 40 b und 40 c). Dies lässt den Schluss zu, dass es zu einer Phasenseparation kommt und Polymer- und Flüssigkristalldomänen im Wechsel die Strukturen aufbauen, man beobachtet eine sequenzielle Entmischung von Polymer und Flüssigkristall. Dabei ist unklar, welche Struktur genau sich ausbildet. Anhand der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen scheint es aber so, dass die Längen der hellen und dunklen Zonen nicht dem Mischungsverhältnis Polymer/Flüssigkristall entsprechen. Die Ursache hierfür könnte in einer partiellen Mischbarkeit von PMMA und Ada-PBT zu finden sein, in diesem Fall würden die dunklen Bereiche aus einer Mischung aus Ada-PBT und PMMA bestehen. Als alternatives

Strukturmodell wäre eine Umschließung der flüssigkristallinen Bereiche mit einem dünnen Polymerfilm, welcher sich zwischen dem Flüssigkristall und der Porenwand ausbildet. Auch eine Volumenvergrößerung durch die Einlagerung des Rutheniumtetroxids ist denkbar.



a

b

c

Abbildung 40: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Ada-PBT/PMMA-Nanodrähten (Gewichtverhältnis 1:3), erhalten durch Benetzung und anschließendem Tempern eines Aluminiumoxid-templates mit 50 nm Porendurchmesser. Die Strukturen sind mit RuO_4 angefärbt, teilweise sind die Strukturen miteinander verwachsen (a). In den Nanodrähten wechseln sich dunkle und helle Bereiche ab (b, c), offensichtlich ist eine Phasenseparation zwischen PMMA und Ada-PBT erfolgt.

Bei den Nanostrukturen welche durch Benetzung eines 400 nm Templates und anschließendem Tempern erhalten werden, handelt es sich im Gegensatz zu den Strukturen aus 50 nm Templaten um Nanoröhrchen (Abbildung 41). Zwar beobachtet man stellenweise Hell/Dunkel-Kontraste in den Nanoröhrchen, die Fragestellung, wo sich das flüssigkristalline Material befindet, kann nicht mit letzter Sicherheit beantwortet werden. Man kann allerdings vermuten, dass sich eine Schicht des diskotischen Materials auf der Röhrcheninnenfläche befindet. Diese würde dann einen dünnen Film auf der Röhrcheninnenwand bilden, der teilweise Instabilitäten ausbildet (Abbildung 41 a, b), teilweise aber auch eine glatte Schicht bildet (Abbildung 41 c, d). Die Ausbildung einer solchen Struktur wäre ein hochinteressanter Befund, da in diesem Fall die Präparation von Zweischicht-Nanoröhrchen durch die Benetzung nanoporöser Template mit einer Mischung eines Polymeren und einer niedermolekularen Substanz gelungen wäre.

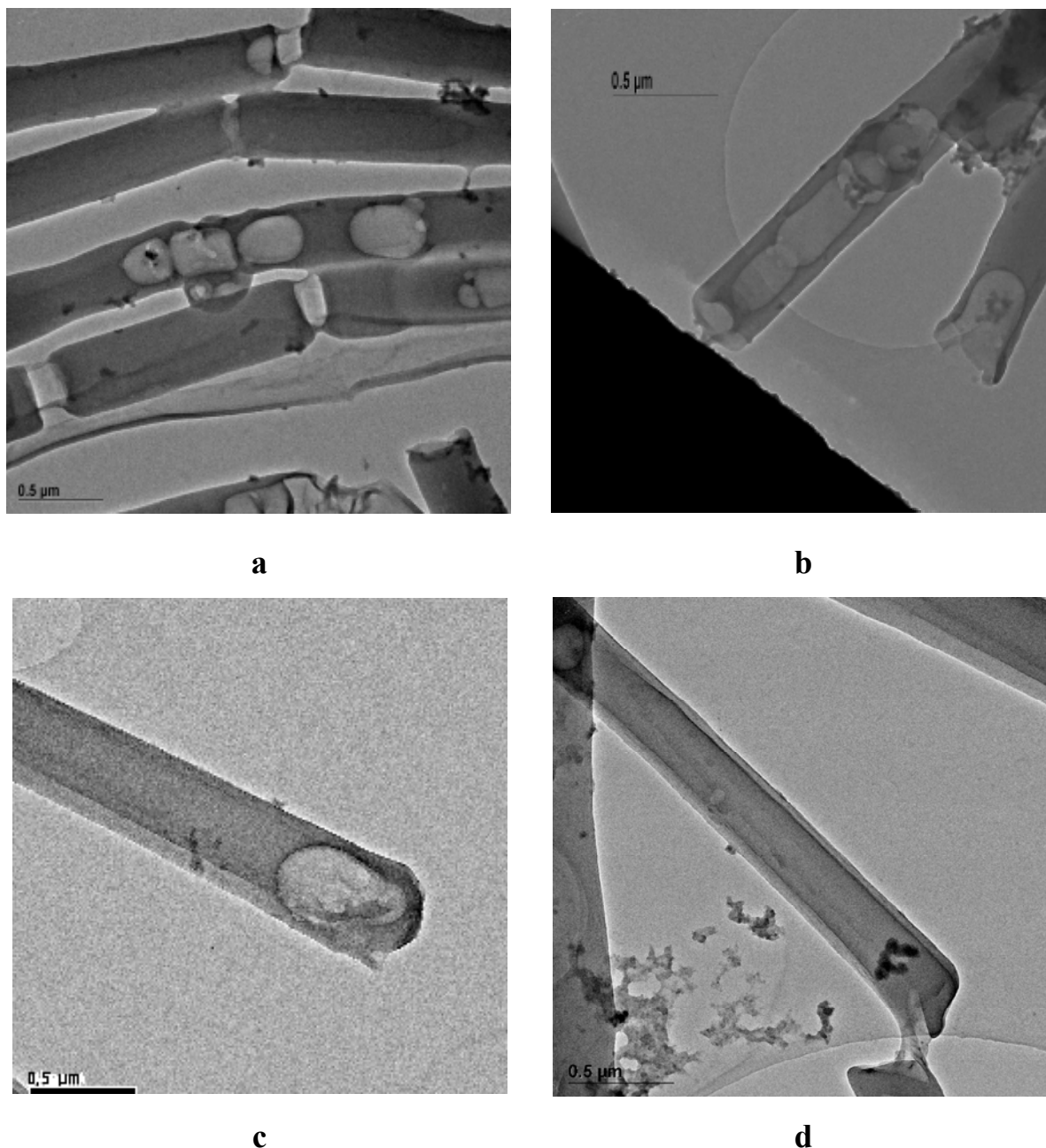


Abbildung 41: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Ada-PBT/PMMA-Nanoröhrchen (Gewichtverhältnis 1:3), erhalten durch Schmelzbenetzung eines 400 nm Aluminiumoxidtemplates. Die Strukturen sind mit RuO_4 angefärbt.

Die nicht getemperte 400 nm Probe erhält man ebenfalls Nanoröhrchen. Diese unterscheiden sich in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht von den durch Schmelzbenetzung gewonnenen Nanoröhrchen gleichen Durchmessers (Abbildung 42).

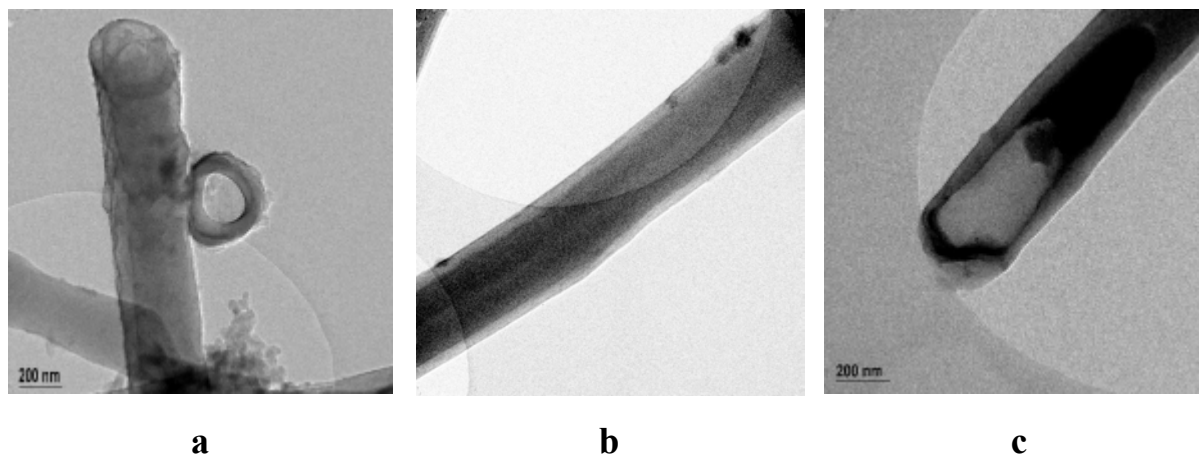


Abbildung 42: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von nicht getemperten Ada-PBT/PMMA-Nanoröhrchen (Gewichtverhältnis 1:3), erhalten durch Benetzung eines 400 nm Aluminiumoxidtemplates. Die Strukturen sind mit RuO_4 angefärbt. Abbildung 38 a zeigt ein Röhrchenfragment im Querschnitt, die Wandstärke beträgt einige 10 Nanometer.

Die Fragestellung nach der Natur der flüssigkristallinen Domänen ist nicht eindeutig zu klären. Erneut hat es den Anschein, dass die inneren Röhrchenwände dunkler gefärbt ist als die Außenwände, d.h. dass sich eine Schicht des diskotischen Flüssigkristalls phasensepariert auf der Röhrcheninnenseite befindet, die Befunde stützen das Strukturmodell der Zweischicht-Nanoröhrchen. Es überrascht, dass die Entmischung von Polymer und Flüssigkristall bereits bei einer Röhrchenbildung aus einer Lösung zu erfolgen scheint, ohne dass die Materialien aufgeschmolzen werden.

5.4 Röntgenbeugung an den flüssigkristallinen Nanostrukturen

Neben der Morphologie der Nanostrukturen auf Basis des kolumnar-diskotischen Ada-PBTs ist naturgemäß die Orientierung der flüssigkristallinen Kolumnen in den Systemen von erheblichem Interesse. Eine geeignete Untersuchungsmethode hierfür ist Röntgenbeugung. Die Nanostrukturen wurden hierzu direkt nach der Präparation in den Templatstrukturen vermessen. Hierdurch ist eine einheitliche Ausrichtung der Nanodrähte bzw. Nanoröhrchen gewährleistet. Die Längsachsen der Röhrchen waren dabei parallel zur durch Primärstrahl und gestreutem Strahl definierten Ebene, während die Templatober- bzw. Unterseiten senkrecht zu dieser angeordnet waren.

Da nach dem Entfernen des benetzenden Materials von der Oberfläche der Template mittels eines Skalpells nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil dieser Schicht auf der Oberfläche verbleibt, wodurch die Messungen verfälscht werden könnte, wurden die Messungen

von der Rückseite der nanoporösen Aluminiumoxidmembranen durchgeführt. Hierzu wurden die Template mit der Oberfläche auf einen Klebestreifen fixiert und im Anschluss daran die Trägerschicht aus Aluminium selektiv weggeätzt. Hierdurch verbleibt die etwa 100 µm dicke, befüllte Al₂O₃-Membran auf dem Klebeband und deren freigelegte Unterseite kann nun vermessen werden.

Da sowohl die Aluminiumoxidmatrix als auch die zugegebenen Matrixpolymere amorph sind, sind lediglich die Reflexe der flüssigkristallinen Ada-PBT-Phasen zu erwarten. Um Störungen durch das Material des Klebebandes zu vermeiden, wurde ein kommerziell erhältliches Klebeband verwendet, welches bei Probemessungen keine Reflexe in Bereichen aufwies, wo diese für Ada-PBT zu erwarten sind.

Da die Templatporen senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet sind, kann man aus den auftretenden Reflexen direkt Rückschlüsse auf die Textur des flüssigkristallinen Materials in den Poren gewinnen, sofern eine solche vorliegt.

5.4.1 Ada-PBT-Nanodrähte

Es wurden Ada-PBT-Nanodrähte in Templaten mit Porendurchmessern von 25, 60 und 400 nm präpariert und vermessen. Hierzu wurden 2θ -Scans der Proben im Bereich von $2\theta = 2^\circ$ bis 30° durchgeführt. Dabei traten für die Template mit den Porendurchmessern 60 nm und 400 nm bei $24,84^\circ$ beziehungsweise bei $24,76^\circ$ ein Reflex auf (Abbildung 43). Dieser Reflex kann dem Scheibchen-Scheibchen-Abstand der Triphenylenmoleküle in den Kolumnen zugeordnet werden, der Abstand d beträgt etwa 3,58 Å. Dieser Reflex kann mit (001) bzw. (002) indiziert werden, abhängig davon welche der beiden flüssigkristallinen Phasen, Col_{ho} oder Col_{hp}, ausgebildet wird. Anhand der vorliegenden Ergebnisse ist eine exakte Klärung dieser Frage nicht möglich.

Die Probe mit einem Porendurchmesser von 25 nm zeigt einen solchen Reflex nicht. Eine Analyse der Halbwertsbreiten der beobachteten Reflexe ergibt, dass diese für den Reflex der 400 nm Probe mit $0,430^\circ$ deutlich geringer ist als bei der 60 nm Probe mit einem Wert von $0,516^\circ$.

Der typische Reflex des Interkolumnenabstandes bei $2\theta = 5^\circ$ wird hingegen nicht beobachtet, dieser Reflex ist für ungeordnete Ada-PBT-Proben der intensitätsstärkste.

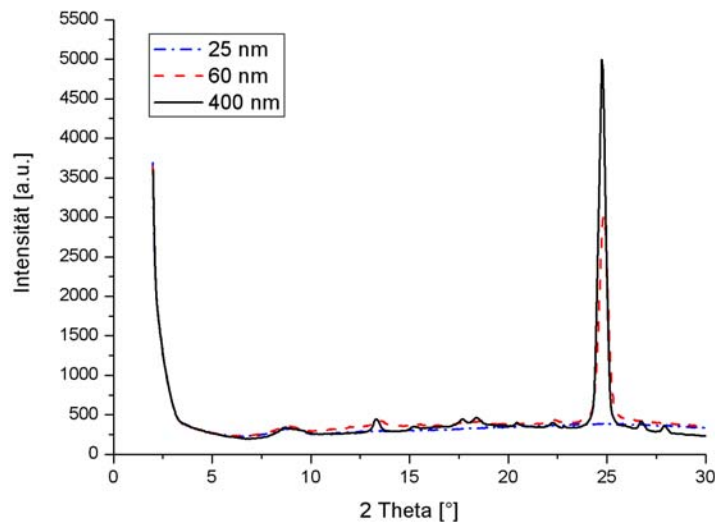


Abbildung 43: 2θ -Scan von nanoporösen Al_2O_3 -Templatmembranen mit Porendurchmessern von 25, 60 und 400 nm, befüllt mittels Schmelzbenetzung mit Ada-PBT. Man beobachtet für die 400 nm und 60 nm Probe einen intensiven Reflex bei ungefähr $2\theta = 25^\circ$, die 25 nm Probe hingegen zeigt keine Reflexe.

In den befüllten 60 nm und 400 nm Templatmembranen liegt somit eine uniaxiale Orientierung der flüssigkristallinen Kolumnen entlang der Porenachsen vor. Die Güte der Orientierung nimmt bei Verkleinerung des Porendurchmessers ab, was sich in einer Vergrößerung der Halbwertsbreite und somit in einer Verringerung der Korrelationslänge niederschlägt. Für die Proben mit einem Porendurchmesser von 25 nm tritt keiner der Reflexe, die üblicherweise für Ada-PBT beobachtet werden können, auf.

Es ist zu vermuten, dass die Oberfläche der Aluminiumoxidporen die Phasenbildung des kolumnar-diskotischen Flüssigkristalls stört. Da ein solcher Effekt nur für einen Bereich von wenigen 10 nm an der Porenoberfläche zu erwarten ist, ließe sich so nachvollziehen, warum die Strukturbildung in den 400 nm Poren deutlich besser erfolgt als bei den 60 nm Poren, wohingegen die Strukturbildung bei den 25 nm Poren so stark beeinflusst wird, dass die üblichen kolumnar-diskotischen Reflexe nicht zu beobachten sind.

5.4.2 Ada-PBT/TNF-Nanodrähte

Nanodrähte aus einer äquimolaren Ada-PBT/TNF-Mischung wurden in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen mit Porendurchmessern von 50 und 400 nm präpariert. Anschließend wurden 2θ -Scans der Proben im Bereich von $2\theta = 2^\circ$ bis 30° durchgeführt. In den Messungen traten Reflexe bei $2\theta = 25,58^\circ$ beziehungsweise $25,44^\circ$ auf (Abbildung 44). Diese

Reflexe können dem TNF-Ada-PBT-Abstand in den alternierenden Stapelstrukturen der Phasen zugeordnet werden und können mit (002) indiziert werden. Die Distanz zwischen den Molekülen beträgt etwa 3,48 Å und ist somit im Vergleich zu den reinen Ada-PBT-Kolumnen verkleinert. Weiterhin tritt bei $2\theta = 12,69^\circ$ für die Probe mit einem Porendurchmesser von 400 nm ein weiterer Reflex auf, welcher mit einer Distanz von $d = 6,97$ Å dem doppelten Wert des TNF-Ada-PBT-Abstandes entspricht und folglich als (001) zu indizieren ist.

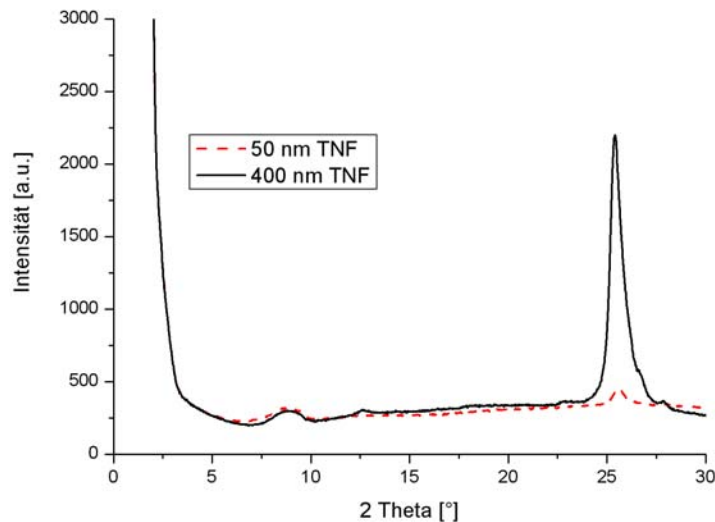


Abbildung 44: 2θ -Scan von nanoporösen Al_2O_3 -Templatmembranen mit Porendurchmessern von 50 und 400 nm, benetzt mit einer äquimolaren Ada-PBT/ TNF-Mischung. Man beobachtet für die 400 nm und 50 nm Probe einen intensiven Reflex bei ungefähr $2\theta = 25,5^\circ$, zusätzlich tritt für die 400 nm Probe ein weiterer Reflex bei $2\theta = 12,7^\circ$ auf.

Die Halbwertsbreite der Reflexe bei $2\theta = 25,58^\circ$ beziehungsweise $25,44^\circ$ betragen $0,726^\circ$ und $0,724^\circ$. Somit ist die Korrelationslänge der 50 nm Probe im Vergleich zur 400 nm Probe nicht verringert, jedoch ist die absolute Reflexintensität deutlich geringer. Darüber hinaus wird bei der 50 nm Probe der Reflex bei $2\theta = 12,7^\circ$ nicht beobachtet, vermutlich aufgrund seiner geringen relativen Intensität im Vergleich zu dem Reflex bei $25,58^\circ$.

Im Vergleich mit den reinen Ada-PBT-Nanodrähten fällt auf, dass die Ordnung des Nanodrähte in den 50 nm Poren nicht geringer ist als in den 400 nm Poren. Allerdings lässt die deutlich verringerte Intensität bei kleinerem Porendurchmesser, die nicht nur auf die geringere Substanzmenge in den kleineren Poren zurück geführt werden kann, den Schluss zu, dass erneut eine gewisse Störung der Ordnung durch die Porenwand bewirkt wird, auch wenn dies keinen Effekt auf die Korrelationslänge hat.

5.4.3 Ada-PBT/Polystyrol-Nanoröhrchen

Ada-PBT/Polystyrol-Nanoröhrchen wurden in Templaten mit Porendurchmessern von 50 nm und 400 nm präpariert. Zum Benetzen der Template wurden Ada-PBT/Polystyrol-Mischungen mit Gewichtsverhältnissen von 1:3 aus Polystyrol mit massenmittleren Molekulargewichten von 9100 g/mol und 1447000 g/mol verwendet. Mit diesen Proben wurden 2θ -Scans im Bereich von $2\theta = 2^\circ$ bis 30° durchgeführt.

Dabei konnte für keine der untersuchten Nanostrukturen Röntgenbeugungsreflexe beobachtet werden. Dieser Befund lässt vermuten, dass das flüssigkristalline Material molekular dispergiert in der Polystyrolmatrix vorliegt. Dies hat zur Folge, dass es nicht zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Ordnung kommt, die Röhrchen sind somit komplett amorph.

5.4.4 Ada-PBT/Polymethylmethacrylatröhrchen

Getemperte Ada-PBT/PMMA-Nanoröhrchen in Templaten mit Porendurchmessern von 25 nm, 60 nm und 400 nm sowie ungetemperte Nanoröhrchen in einem 400 nm Templat wurden mit 2θ -Scans im Bereich von $2\theta = 2^\circ$ bis 30° untersucht.

Im Fall der getemperten Proben mit Porendurchmessern von 25 nm bzw. 60 nm wurden keine Reflexe der flüssigkristallinen Phase des Ada-PBTs gefunden.

Die Diffraktogramme der benetzten 400 nm Template zeigen hingegen charakteristische intrakolumnare Reflexe des Ada-PBTs (Abbildung 45). Für die getemperte Probe tritt ein Reflex bei $2\theta = 24,87^\circ$ auf, der wie im Fall der reinen Ada-PBT-Nanodrähte als (001) oder (002) indiziert werden kann und in jedem Fall dem Scheibchen-Scheibchen-Abstand in den Flüssigkristallkolumnen entspricht ($d = 3,58 \text{ \AA}$). Die Halbwertsbreite des Reflexes liegt bei $0,798^\circ$, die Korrelationslänge der Kolumnen ist somit deutlich geringer als im Falle der reinen Ada-PBT-Nanodrähte.

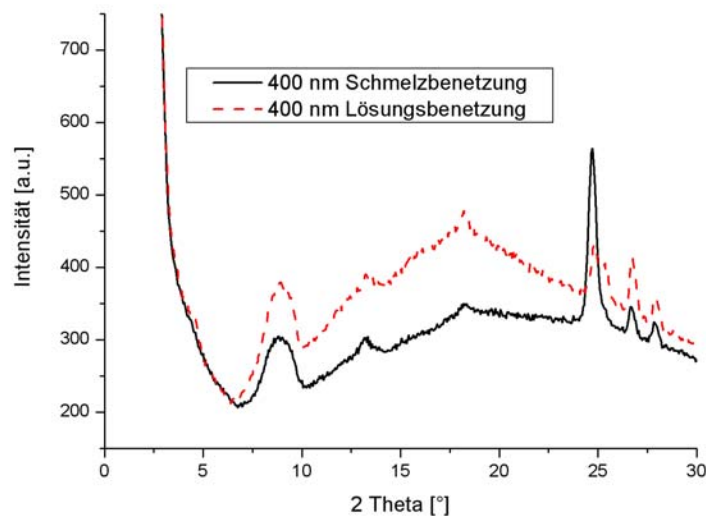


Abbildung 45: 2θ -Scan von nanoporösen Al_2O_3 -Templatmembranen mit Porendurchmessern von 400 nm, benetzt mit einer Ada-PBT/ PMMA-Mischung (Gewichtsverhältnis 1:3, M_w PMMA = 253000 g/mol). Man beobachtet für die getemperte Probe einen Reflex bei ungefähr $2\theta = 25^\circ$, im Falle der ungetemperten Probe tritt dieser Reflex bei $2\theta = 25^\circ$ ebenfalls auf, allerdings deutlich schwächer ausgeprägt.

Im Falle der ungetemperten 400 nm Nanoröhrchen findet man ebenfalls einen Reflex bei $2\theta = 24,84^\circ$, der ebenfalls dem Scheibchen-Scheibchen-Abstand der Ada-PBT-Molekülstapel entspricht ($d = 3,58 \text{ \AA}$). Darüber hinaus tritt außerdem ein Reflex bei $2\theta = 25,30^\circ$ auf, der eventuell als (102) Reflex der Col_{hp} -Phase indiziert werden kann. In diesem Fall würde bei $2\theta = 25^\circ$ der für die Col_{hp} -Phase charakteristischen Doppelreflex aus (002) und (102) auftreten. Die Schlussfolgerungen hieraus wäre, dass die flüssigkristallinen Domänen zum Teil gegenüber der Porenachse verkippt sind.

Wahrscheinlicher ist jedoch, dass der zweite Reflex durch das Klebeband zur Fixierung der Probe auf dem Probenhalter verursacht wird. Diese Reflexe sind in den Messungen aufgrund ihrer geringen Intensität im Allgemeinen zu vernachlässigen, jedoch sind die Ada-PBT-Reflexe für die Ada-PBT/PMMA-Nanoröhrchen aus Lösungsbenetzung sehr intensitäts-schwach. Somit liegen sie im Intensitätsbereich der Reflexe des Klebebandes, welches bei $2\theta = 27^\circ$ und 28° Reflexe zeigt. Es ist nicht auszuschließen, dass ein weiterer Reflex bei etwa $2\theta = 25,3^\circ$ auftritt, der in den übrigen Messungen aufgrund der geringen Intensität nicht zu bemerken ist.

Unabhängig von der genauen Zuordnung der Reflexe liegt in jedem Fall eine uniaxiale Orientierung vor, da keine weiteren Reflexe der Col_{hp}-Phase zu beobachten sind, insbesondere kein interkolumnarer Reflex (100) bei $2\theta = 5^\circ$.

Sowohl für getemperte als auch für nicht getemperte 400 nm Nanoröhrchen aus Ada-PBT/PMMA beobachtet man eine Orientierung der Ada-PBT-Molekülstapel entlang der Porenachse. Dieser Befund stützt erneut das bereits formulierte Strukturmodell der Zweischicht-Nanoröhrchen, die Orientierung des Ada-PBTs wird dann durch die geometrische Form des Filmes induziert. Hierin ist eine gewisse Analogie zu den Orientierungsphänomenen auf FEP-Mikrogittern zu sehen, wobei anzumerken ist, dass im Fall der durch Lösungsbenetzung erhaltenen Nanoröhrchen das Ada-PBT nicht in den Bereich der flüssigkristallinen Mesophasen oder in die isotrope Schmelze aufgeheizt wird.

Diese Ausrichtung ist für die schmelzbenetzten Systeme ausgeprägter als für die mittels Lösungsbenetzung gewonnenen Nanoröhrchen. Dies ist verständlich, da für ersteren Fall tatsächlich die flüssigkristallinen Mesophasen während der Strukturbildung durchlaufen werden, wodurch die externen Strukturierungseffekte durch die Umgebung, d.h. die Porenwand, verstärkt wirken können, alternativ sind auch Relaxationsprozesse während des Temperns als Ursache denkbar.

5.5 Fluoreszenzeigenschaften der Nanostrukturen

Neben Röntgenbeugungsexperimenten wurden die befüllten Templatstrukturen auch hinsichtlich ihres Fluoreszenzverhaltens untersucht. Sofern eine Beeinflussung der optischen Eigenschaften durch die geometrische Einschränkung innerhalb der Templatporen auftritt, so kann dies gegebenenfalls durch eine Veränderung im Fluoreszenzverhalten bemerkt werden.^{24,25,58}

Es wurden Fluoreszenzmessungen an 25 nm und 400 nm Templaten durchgeführt, welche mit dem reinen Diskoten, Ada-PBT, sowie mit einer Mischung aus PMMA ($M_w = 253000$ g/mol) und Ada-PBT im Gewichtsverhältnis 3:1 benetzt wurden. Im Falle der polymerdispergierten Systeme wurden sowohl mittels Schmelzbenetzung als auch mittels Lösungsbenetzung befüllte Template untersucht. Abbildung 46 zeigt die relativen Intensitäten der unterschiedlichen Proben.

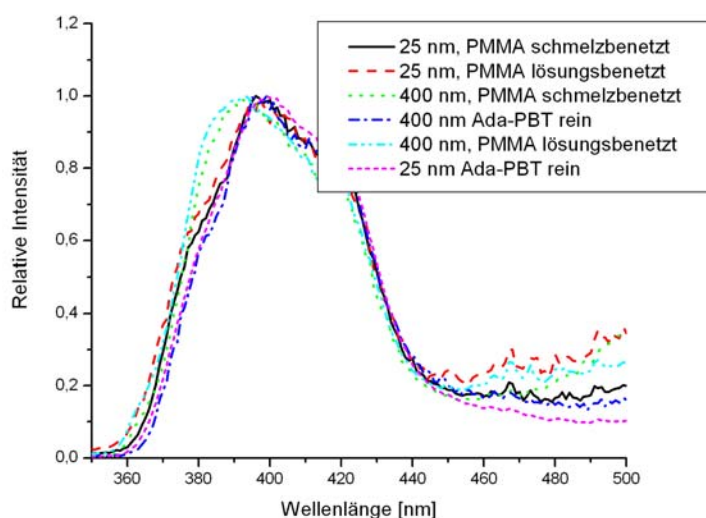


Abbildung 46: Fluoreszenzspektren der Ada-PBT und PMMA/Ada-PBT-Mischungen befüllten Aluminiumoxidmembranen. Alle Spektren zeigen die Form der flüssigkristallinen Fluoreszenzbande von Ada-PBT. Die Banden der mit Ada-PBT befüllten Template (Porendurchmesser 25 nm und 400 nm) sind weitgehend mit den getemperten und nicht getemperten PMMA/Ada-PBT-befüllten 25 nm-Templaten identisch. Sowohl die getemperten als auch die nicht getemperten PMMA/Ada-PBT-enthaltenden 400 nm Template zeigen eine deutlich zu tieferen Wellenlängen verschobene Fluoreszenzbande.

Analysiert man die Bandenform der untersuchten Proben, so erkennt man zunächst, dass die Bandenform in allen Fällen der des flüssigkristallinen Ada-PBTs entspricht. Somit scheint auch bei den polymerdispergierten Systemen keine molekulare Dispergierung des Flüssigkristalls in der Polymermatrix zu erfolgen.

Die mit reinem Ada-PBT befüllten Membranen zeigen für die Porendurchmesser von 25 nm und 400 nm eine identische Form und Lage der Banden, die der des geometrisch uneingeschränkten Flüssigkristalls entsprechen.

Die PMMA/Ada-PBT-befüllten 25 nm-Templates zeigen weitgehend eine identische Bandenform und Lage, lediglich in der höherenergetischen Flanke der Fluoreszenzbande beobachtet man einen etwas stärkeren Anstieg als bei den mit reinem Ada-PBT befüllten Templaten.

Für die getemperten und ungetemperten PMMA/Ada-PBT-befüllten Templates mit Porendurchmessern von 400 nm hingegen, beobachtet man eine veränderte Bandenform und Lage. Das Fluoreszenzmaximum ist zu tieferen Wellenlängen verschoben, außerdem weisen die Banden keine Schulter in der höherenergetischen Flanke der Bande auf. Dieser Effekt ist für geometrisch eingeschränkte Strukturen bekannt.²⁴

Diese Befunde erscheinen zunächst etwas überraschend, da ein Effekt geometrischer Beschränkung eher für die Template mit kleineren Porendurchmessern zu erwarten sein sollte. Normalerweise sind die Dimensionen der Templatporen relativ groß im Vergleich zu den Dimensionen, für welche bisher Effekte durch eine geometrische Einschränkung beobachtet werden konnten.^{24,58}

Betrachtet man jedoch die Morphologie der durch die Templatbenetzung entstehenden Strukturen, so kann dieser Befund verstanden werden. Bei der Benetzung der 400 nm Template bilden sich jedoch Nanoröhrchen, in denen es zu einer Phasenseparation zwischen der PMMA-Matrix und dem Ada-PBT kommt. Die hierbei entstehenden Röhrchen scheinen nach den elektronischenmikroskopischen Untersuchungen einen Zweischichtaufbau zu haben, wodurch der Flüssigkristall eine sehr dünne Schicht auf der inneren Röhrchenwand bildet. Die Dicke dieser Schicht liegt in einem Bereich, für den eine geometrische Einschränkung auftritt. Die 25 nm Template hingegen führen, in Analogie zu den elektronenmikroskopisch untersuchten 50 nm Systemen, bei Benetzung mit einer PMMA/Ada-PBT-Mischung nicht zu einer Röhrchenbildung. Stattdessen bilden sich Nanodrähte, welche abwechselnd aus Polymerabschnitten und flüssigkristallinen Abschnitten bestehen. In diesen wiederum ist die geometrische Umgebung zu groß, um eine geometrische Einschränkung zu bewirken.

5.6 Ergebnisüberblick

Fasst man die unterschiedlichen Ergebnisse der durchgeführten Experimente an den vorgestellten Nanostrukturen zusammen, so ergibt sich ein einheitliches Bild hinsichtlich der Morphologie und Orientierung der Systeme.

Für alle untersuchten Proben wurde festgestellt, dass sich eine uniaxiale Orientierung der flüssigkristallinen Kolumnen entlang der Porenachsen der Templatstrukturen ausbildet, sofern eine flüssigkristalline Ordnung auftritt. Ist dies der Fall, findet man in Röntgenbeugungsexperimenten den (001) Reflex des Ada-PBTs, der den Scheibchen-Scheibchen-Abstand der diskotischen Moleküle in den Kolumnen entspricht. Andere charakteristische Reflexe der kolumnar-diskotischen Struktur des Ada-PBTs, beispielsweise der (100) Reflex des interkolumnaren Abstandes, werden nicht beobachtet.

Die flüssigkristalline Ordnung wird teilweise durch Wechselwirkungen mit der Aluminiumoxidwand der Templatporen gestört. Dies wird besonders deutlich bei den mit reinem Ada-PBT befüllten Templatmembranen, hier tritt mit abnehmenden Porendurchmesser zunächst eine Verringerung der Ordnung auf. Für einen Porendurchmesser von 50 nm vergrößert sich

die Halbwertsbreite des (001) Reflexes deutlich gegenüber einem Porendurchmesser von 400 nm. In Templatmembranen mit einem Porendurchmesser von 25 nm kann kein Reflex der kolumnar-diskotischen Phase festgestellt werden. Diese Beobachtungen können nicht mit einer geometrischen Einschränkung des Ada-PBTs erklärt werden, die Templatporen sind größer als die Dimensionen, für die man solche Effekte erwartet.

Eine uniaxiale Orientierung des Flüssigkristalls tritt auch für die polymerdispergierten PMMA/Ada-PBT-Nanoröhrchen auf. Eine Ausbildung dieser Nanoröhrchen wird allerdings nur für Templatporendurchmesser von 400 nm beobachtet, für 50 nm Poren erfolgt hingegen eine komplette Befüllung der Poren. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass der zunächst ausgebildete mesoskopische precursor-Film eine Dicke von einigen 10 Nanometer hat, wodurch Röhrchenbildung erst ab einem gewissen Porendurchmesser möglich ist.

Für die komplett befüllten PMMA/Ada-PBT-Systeme beobachtet man eine sequentielle Entmischung, allerdings bildet sich keine kolumnar-diskotische Ada-PBT-Phase aus.

Für die PMMA/Ada-PBT-Nanoröhrchen hingegen wird die Bildung einer kolumnar-diskotischen Struktur beobachtet, man beobachtet den (001) Reflex in Röntgenbeugungsexperimenten. Dies ist etwas überraschend, da man gleichzeitig eine geometrische Einschränkung von Ada-PBT mittels einer Analyse der Fluoreszenzbanden dieser Strukturen feststellen kann. Offensichtlich bildet sich in den Röhrchen eine Zweischichtstruktur aus, bei der das Polymer die Außenwand des Röhrchens bildet und der Flüssigkristall sich im inneren des Röhrchens befindet (Abbildung 47:). Hierdurch wird auch eine Wechselwirkung der Aluminiumoxidwand mit dem Flüssigkristall verhindert, und die flüssigkristalline Strukturbildung wird nicht beeinflusst.

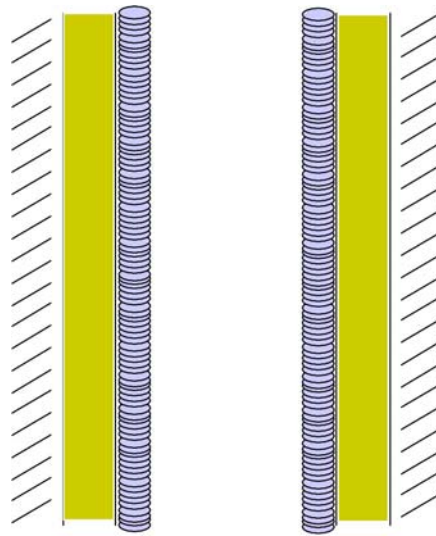


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Zweischichtstruktur der 400 nm PMMA/Ada-PBT-Nanoröhrchen. An der Oberfläche der Templatporen (schraffierte Bereiche) bildet sich ein PMMA-Film aus (grüne Bereiche). Im Inneren dieser PMMA-Röhrchen befindet sich das Ada-PBT (blau), welches eine Kolumnenanordnung parallel zur Porenachse ausbildet.

Für polymerdispergierte Systeme aus Polystyrol und Ada-PBT beobachtet man hingegen keine Phasenseparation und folglich auch keine flüssigkristalline Orientierung.

Die äquimolaren Ada-PBT/TNF-Mischungen bilden ebenfalls uniaxial orientierte Strukturen aus. Durch Röntgenbeugung lässt sich zeigen, dass eine alternierende Struktur in den Kolumnen ausbildet. Für große Porendurchmesser ist für diese Systeme keine Beeinflussung der Ordnung zu beobachten, zumindest sind die beobachteten Halbwertsbreiten der Röntgenbeugungsreflexe für die Porendurchmesser 50 nm und 400 nm gleich groß. Erst bei einem Porendurchmesser von 25 nm wird die Strukturbildung gestört, man beobachtet keine Reflexe in Röntgenbeugungsexperimenten mehr.

6. Experimenteller Teil

6.1 Synthese von Ada-PBT und -undecenoyl-PBT

Die Synthese der asymmetrisch substituierten Triphenylenderivaten erfolgte nach einem Syntheschema, welches bereits in Abbildung 7 dargestellt wurde.^{45,46} Da die experimentellen Details teilweise von den angegebenen Literaturstellen abweichen, wird an dieser Stelle nochmals die Synthese beschrieben. Die hier geschilderte experimentelle Durchführung wurde bereits durch Dipl. Chem. Christopher Stillings publiziert.⁸⁵

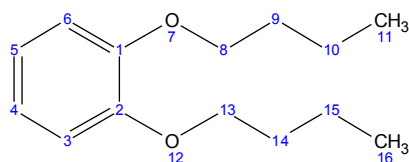
6.1.1 Verwendete Chemikalien

In der Regel wurden handelsübliche Chemikalien und Lösungsmittel der Klassifizierung „zur Synthese“ bzw. „p.a.“ ohne weitere Aufbereitung verwendet. Bei den Synthesestufen unter Argonatmosphäre wurden entsprechend getrocknete und entgaste Lösungsmittel und Reagenzien eingesetzt.

6.1.2 Synthese von 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-Penta(1-Butoxy)triphenylen

a) Synthese von 1,2-Di-Butyloxybenzol⁸⁶

1 eq. 1,2-Dihydroxybenzol (100g = 0.910 mol), 2.2 eq. 1-Brombutan (274.31g = 2.0 mol) wurden in 400 ml Ethanol gelöst und die Lösung entgast. Zur entgasten Lösung wurde im Argongegenstrom eine Lösung von 2,2 eq. Kaliumhydroxid (M: 56.11 g/mol; 1.1 mol) in 60 ml Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch für 5-6 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde solange dest. Wasser zugegeben, bis sich das gesamte während der Reaktion gebildete Kaliumbromid löste. Das Gemisch wurde daraufhin viermal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert, die organischen Phasen mit 50 ml 10%iger Natriumhydroxidlösung gewaschen (Phenol und Katechol können nächsten Reaktionsschritt – die Bildung des 1,2-DiButyloxy-4-iodbenzol - inhibieren, falls enthalten färben sie Natriumhydroxidlösung grün bis schwarz), über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nicht umgesetztes 1-Brombutan wurde im Hochvakuum abkondensiert. Zurück blieb Rohprodukt in Form eines gelben bis orangen Öls, welches über fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt wurde (Produktabnahme bei 82-90° C / 2×10^{-2} mbar). Es wurden 153.76 g (ca. 0.692 mol) Produkt in Form eines klaren farblosen Öles erhalten, was einer Ausbeute von etwa 75% der Theorie entspricht.

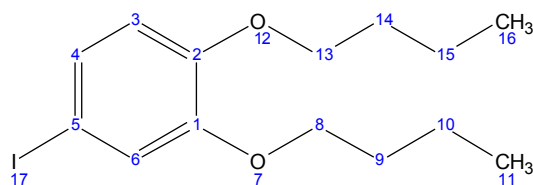


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)
 (ppm) = 6.93 (s, 4H, Aromaten-H an $_{3,4,5,6}\text{C}$)
 = 4.02 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.6 \text{ Hz}$, $-\text{O}-_{8,13}\text{CH}_2\text{-R}$)
 = 1.83 (m, 4H, $_{9,14}\text{CH}_2\text{-R}$)
 = 1.53 (sex, 4H, $_{10,15}\text{CH}_2\text{-CH}_3$)
 = 1.00 (t, 6H, $^3\text{J} = 7.6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-}_{11,16}\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3)
 (ppm) = 149.4 ($_{1,2}\text{C}$)
 = 121.0 ($_{4,5}\text{C}$)
 = 114.4 ($_{3,6}\text{C}$)
 = 69.1 ($_{8,13}\text{C}$)
 = 31.4 ($_{9,14}\text{C}$)
 = 19.2 ($_{10,15}\text{C}$)
 = 13.8 ($_{11,16}\text{C}$)

b) Synthese von 1,2-Dibutyloxy-4-iodbenzol⁸⁷

Zu einem Zweiphasengemisch von einem Äquivalent 1,2-Dibutyloxybenzol (90.00 g = 0.40 mol) in 200 ml Eisessig, 70 ml dest. Wasser und 3 ml konz. Schwefelsäure wurden unter Rühren 0.5 Äquivalente Iod zugegeben (53.30 g = 0.21 mol) und das Reaktionsgemisch auf ca. 40° C erhitzt. Anschließend wurden insgesamt 0.25 Äquivalente Iodsäure (0.094 mol = 16.58 g) in fünf gleichen Portionen innerhalb von 2 h zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde durch DC verfolgt und war nach etwa 4-5h beendet, mittels DC konnte kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Nach Abkühlen wurden 150 ml dest. Wasser und 250 ml Diethylether zugegeben, extrahiert und die organische Phase abgetrennt. Die verbleibende wässrige Phase wurde insgesamt zweimal mit 100 ml bzw. 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organische Phasen daraufhin mit 100 ml dest. Wasser, danach mit 50 ml 10%iger Natriumhydrogensulfatlösung gewaschen, bis die Lösung iodfrei war. Die Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und Lösungsmittel sowie ein möglichst großer Teil der Essigsäure am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in 200 ml Diethylether aufgenommen und dreimal mit jeweils 50 ml Natriumcarbonatlösung neutral gewaschen. Nach nochmaligem Trocknen über Natriumsulfat, Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittel wurden 126.5 g Rohprodukt in Form eines braunen öligen Feststoffs erhalten. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Nach Trocknen erhielt man 0.322 mol des Produkts (111.43 g) in Form eines leicht gelb-orangen Öls in 80 % Ausbeute der Theorie. Bei Lagerung des Produkts im Kühlschrank bilden sich hellgelbe Kristalle.

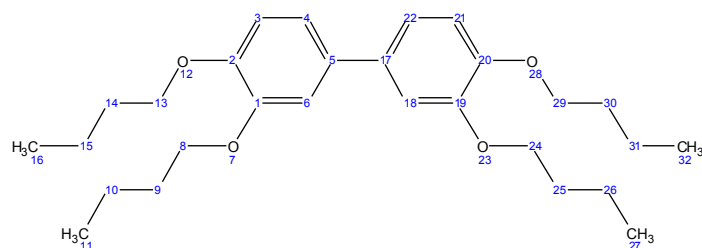


$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3)
(ppm)	= 7.17 (dd, 1H, $^3J=8.6$ Hz, $^5J=2.0$ Hz, Aromaten- H an $_4\text{C}$) = 7.14 (d, 1H, $J=2.0$ Hz, Aromaten- H an $_6\text{C}$) = 6.60 (d, 1H, $^3J=8.3$ Hz, Aromaten- H an $_3\text{C}$) = 3.95 (t, 4H, $^3J=6.6$ Hz, $-\text{O}_{8,13}\text{CH}_2\text{-R}$) = 1.76 (m, 4H, $_{9,14}\text{CH}_2\text{-CH}_2$) = 1.46 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-}_{10,15}\text{CH}_2\text{-CH}_3$) = 0.97 (t, 3H, $^3J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-}_{11\text{ oder }16}\text{CH}_3$) = 0.96 (t, 3H, $^3J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-}_{11\text{ oder }16}\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3)
(ppm)	= 150.3 ($_1\text{C}$) = 149.4 ($_2\text{C}$) = 129.9 ($_4\text{C}$) = 123.0 ($_6\text{C}$) = 116.0 ($_3\text{C}$) = 82.6 ($_5\text{C}$) = 69.2 ($_{8,13}\text{C}$) = 31.3 ($_{9,14}\text{C}$) = 19.2 ($_{10,15}\text{C}$) = 13.8 ($_{11,16}\text{C}$)

c) Synthese von 3,4,3',4'-Tetrabutyloxybiphenyl⁸⁸

Eine Suspension aus einem Äquivalent 1,2-Dibutyloxy-4-iodbenzol (M: 348.22; 0.0411 mol = 14.2 g) und 5.35 Äquivalenten Kupfer (M: 63.55 g/mol; 0.22 mol = 14.0 g) wurde entgast und unter einer Argonatmosphäre und intensivem Rühren im Salzbad auf 280° C erhitzt. Nach etwa 4 Stunden Reaktionszeit bei 280°C wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt. Die während des Abkühlens erstarrte Mischung wurde zunächst mechanisch zerkleinert, anschließend zweimal mit jeweils 50 ml Dichlormethan versetzt und für ca. eine Stunde refluxiert. Die unlöslichen Rückstände wurden über Filtration grob abgetrennt, die Lösung danach zentrifugiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man ein braunes Rohprodukt, aus dem durch Umkristallisieren aus Hexan und Trocknen das fast farblose Produkt in 45%iger Ausbeute der Theorie gewonnen wurde (M: 442.63; 0.152 mol = 8.2 g).

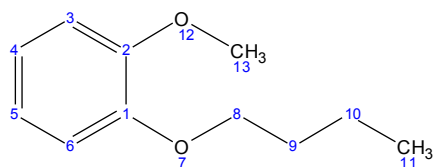


$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3)
(ppm)	= 7.06 (s, 2H, Aromaten- H an $_{6,18}\text{C}$) = 7.05 (d, 2H, überlagert, Aromaten- H an $_{4,22}\text{C}$) = 6.92 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz, Aromaten- H an $_{3,21}\text{C}$) = 4.06 (t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz, $-\text{O}_{13,29}$ oder $_{8,24}\text{CH}_2\text{-R}$) = 4.02 (t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz, $-\text{O}_{13,29}$ oder $_{8,24}\text{CH}_2\text{-R}$) = 1.81 (m, 8H, $\text{R}_{9,14,25,30}\text{CH}_2\text{-R}$) = 1.51 (sex, 8H, $^3J = 7.4$ Hz, $_{10,15,26,31}\text{CH}_2\text{-CH}_3$) = 0.98 (t, 12H, $^3J = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-}_{11,16,27,32}\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3)
(ppm)	= 149.3 ($_{1,19}\text{C}$) = 148.5 ($_{2,20}\text{C}$) = 134.4 ($_{5,17}\text{C}$) = 119.3 ($_{4,22}\text{C}$) = 114.2 ($_{3,21}\text{C}$) = 113.2 ($_{6,18}\text{C}$) = 69.3/69.2 ($_{8,13,24,29}\text{C}$) = 31.5/31.4 ($_{9,14,25,30}\text{C}$) = 19.2 ($_{10,15,26,31}\text{C}$) = 13.9 ($_{11,16,27,32}\text{C}$)

d) Synthese von 2-Butyloxyanisol⁸⁹

Ein Äquivalent Methoxyphenol (0.65 mol = 71 ml) und 1.01 Äquivalente 1-Brombutan (M: 137.02 g/mol; 0.65 mol = 70.2 ml) wurden in 350 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1.7 Äquivalente Kaliumcarbonat (1.08 mol = 150 g) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 17 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde solange dest. Wasser zugegeben, bis der entstandene Niederschlag aus Kaliumbromid vollständig gelöst war, und die homogene Lösung fünfmal mit jeweils 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Vom erhaltenen Zweiphasengemisch wurde die Phase höherer Dichte (1-Brombutan) im Hochvakuum abkondensiert und das erhaltene hellbraune Rohprodukt fraktioniert destilliert (Produktabnahme bei 70°- 75°C / 1 mbar). Man erhielt ca. 0.6 mol des Produkts (106 g) in Form eines schwach gelben Öls in 91 % Ausbeute der Theorie.

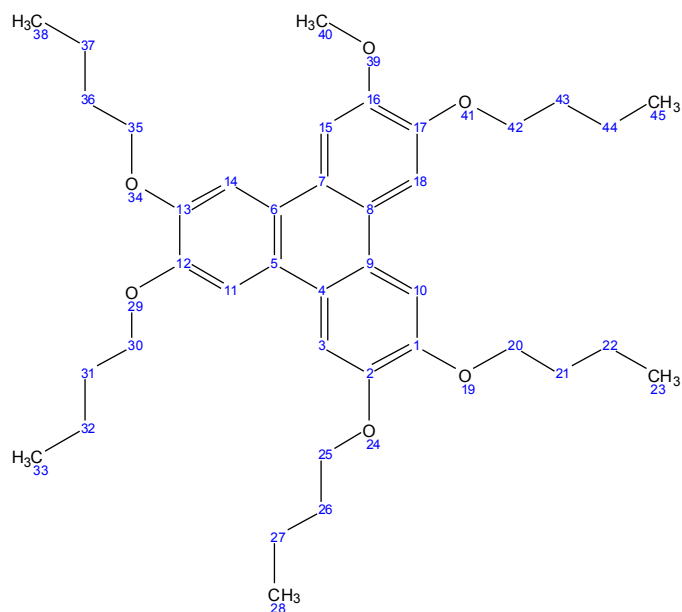


$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3)
(ppm)	= 6.90 (s, 4H, Aromaten- H an $_{3,4,5,6}\text{C}$) = 4.02 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.8 \text{ Hz}$, $-\text{O}-_8\text{CH}_2-\text{CH}_2$) = 3.86 (s, 3H, $-\text{O}-_{13}\text{CH}_3$) = 1.84 (quin, 2H, $^3\text{J} = 7.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-_9\text{CH}_2-\text{CH}_2$) = 1.51 (sex, 2H, $3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) = 0.98 (t, 3H, $^3\text{J} = 7.4 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2-_{11}\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3)
(ppm)	= 149.5 ($_{2}\text{C}$) = 148.6 ($_{1}\text{C}$) = 120.8/120.7 ($_{4,5}\text{C}$) = 113.2 ($_{6}\text{C}$) = 111.9 ($_{5}\text{C}$) = 68.6 ($_{8}\text{C}$) = 55.9 ($_{13}\text{C}$) = 31.2 ($_{9}\text{C}$) = 19.1 ($_{10}\text{C}$) = 13.7 ($_{11}\text{C}$)

e) Synthese von 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen⁸⁹

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von einem Äquivalent 3,4,3',4'-Tetrabutyloxybiphenyl (0.075 mol = 33.3 g) und 2.3 Äquivalenten 2-Butyloxyanisol (0.209 mol = 37.8 g in 400 ml Dichlormethan wurden schnell 1.1 ml konz. Schwefelsäure und 10 Äquivalente Eisen(III)chlorid (M: 165 g/mol; 0.9 mol = 148.5 g) hinzugegeben. Die Reaktion wurde anfangs weiter im Eisbad gekühlt, später für ca. 2 ½ h refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 1 l Methanol gegossen und über Nacht im Kühlschrank gekühlt. Der dabei entstandene grüne sehr voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit kaltem Methanol nachgewaschen, was nach Trocknen zu einem grauen Rohprodukt führte. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst, unlöslicher Rückstand über Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhielt ein schwach fliederfarbendes Produkt, das mittels Säulenchromatographie (1:5 Dichlormethan/Petrolether als Laufmittel) gereinigt wurde. Man erhielt ca. 0.05 mol des Produkts (M: 618.84 g/mol; 33.36 g) in Form eines schwach gelben Feststoffs, entsprechend einer Ausbeute von 67 % der Theorie.



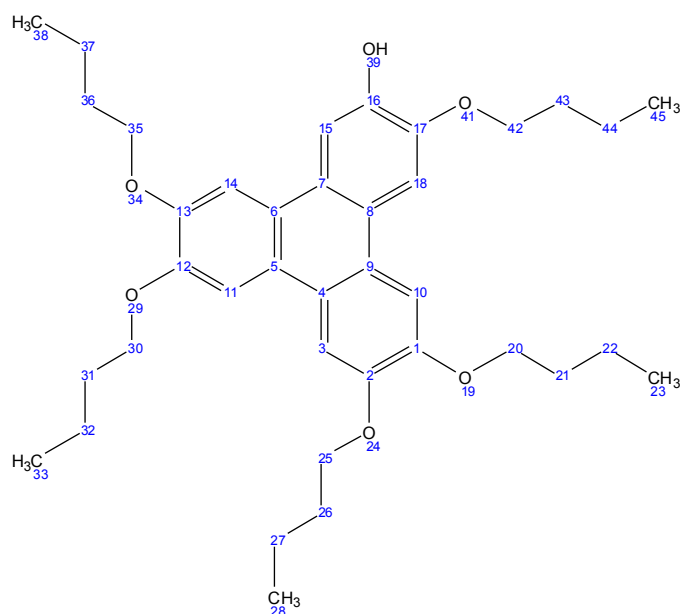
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)
 (ppm) = 7.84 - 7.80 (m, 6H, Aromaten-H)
 = 4.30 - 4.22 (m, 10H, $-\text{O}_{20, 25, 30, 35, 42}\text{CH}_2-$)
 = 4.10 (s, 3H, O_{40}CH_3)
 = 2.00 - 1.89 (m, 10H, $\text{O-CH}_2_{21, 26, 31, 36, 43}$)
 = 1.67 - 1.55 (m, 10H, $\text{CH}_2_{22, 27, 32, 37, 44}\text{-CH}_3$)
 = 1.06 (t, 15H, $^3J=7.6$ Hz, $-\text{CH}_2_{23, 28, 33, 38, 45}\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3)
 (ppm) = 149.4/149.1/148.5 ($_{1, 2, 12, 13, 16, 17}\text{C}$)
 = 123.7 - 123.4 ($_{4, 5, 6, 7, 8, 9}\text{C}$)
 = 107.6/106.6/105.3 ($_{3, 10, 11, 14, 15, 18}\text{C}$)
 = 69.5/69.5/69.2 ($_{20, 25, 30, 35, 42}\text{C}$)
 = 56.4 ($_{40}\text{C}$)
 = 31.5/31.4/30.8 ($_{21, 26, 31, 36, 43}\text{C}$)
 = 19.4 ($_{22, 27, 32, 37, 44}\text{C}$)
 = 13.9 ($_{23, 28, 33, 38, 45}\text{C}$)

f) Synthese von 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen⁹⁰

50 ml getrocknetes Tetrahydrofuran (THF) wurden im Argongegenstrom zu einem Äquivalent, zuvor evakuiertem und unter Argon gesetztem, Lithiumpulver (1.8 g = 0.259) gegeben und das Gemisch refluxiert. Vor Abkühlen der Reaktionslösung wurden insgesamt 0.3 Äquivalente Chlordiphenylphosphin (14.21 g = 0.079 mol) gelöst in 50 ml getrocknetem THF langsam zugetropft. Die Zugabe führte nach ca. 10 Minuten Induktionsphase zu einer stark exothermen Reaktion unter Rotfärbung der Reaktionslösung. Es wurde so schnell zugetropft, dass die Lösung konstant siedete, nach vollständiger Zugabe wurde das Gemisch noch für 1 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde die erhaltene Lösung mittels einer Spritze zu 0.15 Äquivalente 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen (22.2 g = 0.036 mol) unter Argonat-

mosphäre gegeben und für 3 h refluxiert - die rote Färbung der Lösung blieb dabei erhalten. Nach Abkühlen wurde dem Reaktionsgemisch langsam mit 100 ml dest. Wasser und 25 ml konz. Salzsäure zugesetzt, was zu einer Gelbfärbung und darauffolgender Trübung bzw. Ausbildung zweier Phasen führte. Es wurde dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die so erhaltenen gelben Kristalle wurden zweimal aus jeweils 80 ml Ethanol umkristallisiert, was nach Trocknen zum Produkt (16.0 g = 0.026 mol) in Form von weißem Feststoff entsprechend einer 74 %igen Ausbeute der Theorie führte.



$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3)
(ppm)	<p>= 7.95 - 7.76 (m, 6H, Aromaten-H)</p> <p>= 4.29 (t, 2H, $^3J = 6.6$ Hz, $-\text{O}-_{42}\text{CH}_2\text{-R}$)</p> <p>= 4.25 - 4.18 (m, 8H, $-\text{O}-_{20, 25, 30, 35}\text{CH}_2\text{-R}$)</p> <p>= 1.92 (quin, 10H, $^3J = 6.8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-}_{21, 26, 31, 36, 43}\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$)</p> <p>= 1.66-1.54 (m, 10H, $\text{CH}_2\text{-}_{22, 27, 32, 37, 44}\text{CH}_2\text{-CH}_3$)</p> <p>= 1.07 - 1.01 (m, 15H, $-\text{CH}_2\text{-}_{23, 28, 33, 38, 45}\text{CH}_3$)</p>

$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3)
(ppm)	<p>= 149.4/149.1/148.5 ($_{1, 2, 12, 13}\text{C}$)</p> <p>= 145.9 ($_{17}\text{C}$)</p> <p>= 145.3 ($_{16}\text{C}$)</p> <p>= 123.8 - 123.2 ($_{4, 5, 6, 7, 8, 9}\text{C}$)</p> <p>= 107.6/106.6/104.6 ($_{3, 10, 11, 14, 15, 18}\text{C}$)</p> <p>= 69.5/69.5/69.0/68.9 ($_{20, 25, 30, 35, 42}\text{C}$)</p> <p>= 31.5/31.4/31.3 ($_{21, 26, 31, 36, 43}\text{C}$)</p> <p>= 19.4 ($_{22, 27, 32, 37, 44}\text{C}$)</p> <p>= 13.9/13.8 ($_{23, 28, 33, 38, 45}\text{C}$)</p>

g) 3,6,7,10,11-Pentabutyloxytriphenylen-2-yl-(1-adamantanoyl-methanoat) Ada-PBT

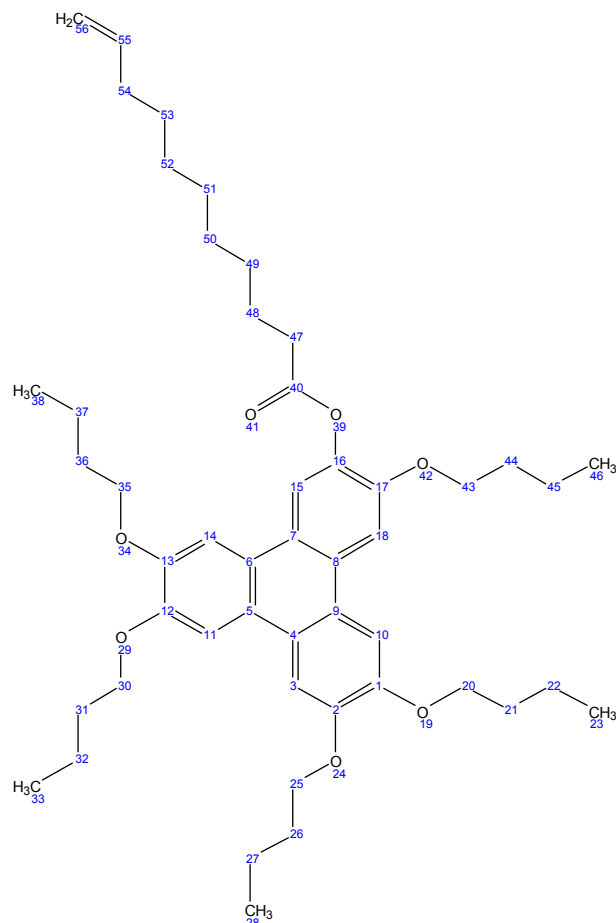
Zu einer Lösung von 1.24 g (2.1 mmol) 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen in 2 ml trockenem Pyridin wurden 0.355 g (3 mmol) 1-Adamantansäurechlorid unter Argonatmosphäre zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach beendeter Zugabe des Säurechlorids wurde 1 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 30 ml 3.7%iger Salzsäure und 30 ml Diethylether versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden daraufhin zweimal mit je 20 ml 3.7%iger Salzsäure, zweimal mit jeweils 20 ml 5%iger Natriumcarbonatlösung und einmal mit 10 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und anschließendem Filtrieren wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt zweimal in je 10 ml Ethanol umkristallisiert. So wurden nach dem Trocknen 1.20 g (1.7 mmol) weißes Pulver erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 89% der Theorie

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)
 (ppm) = 8.03 (s, 1H)
 = 7.84 - 7.75 (m, 5H, übrige Aromaten-H)
 = 4.23 (m, 11H)
 = 2.16 (d, 10H)
 = 2.58 (td, 15H)
 = 1.58 (m, 10H)
 = 1.06 - 1.02 (m, 15H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)
 (ppm) = 149.7 - 148.8
 = 127.9 - 123.0
 = 116.6
 = 115.6
 = 108.1 - 106.0
 = 69.6 - 68.5
 = 38.9
 = 36.4
 = 31.3
 = 27.8
 = 19.2
 = 13.7

h) Synthese von 3,6,7,10,11-pentabutoxy-triphenylen-2-Undec-10-enoat

Unter Argonatmosphäre wurden zu einer im Eisbad gekühlten und zuvor entgasten Lösung von einem Äquivalent 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-Pentabutoxytriphenylen (1.43 g = 2.3 mmol) in 10 ml trockenem Pyridin 1.5 Äquivalente -Undecensäurechlorid (0.72 g = 3.45 mmol) zugetropft. Dabei entstand an der Eintropfstelle ein roter Niederschlag, die Lösung verfärbte sich während des Zutropfens von hellgelb nach orangerot. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 1h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden ca. 30 ml 3-4 %ige Salzsäure und 30 ml Diethylether zugesetzt und extrahiert. Die abgetrennte wäßrige Phase wurde wiederholt mit ca. 30 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen je zweimal mit 20 ml 3-4%iger Salzsäure und 20 ml 5%iger Natriumcarbonatlösung und einmal mit ca. 15 ml dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 2.53g Rohprodukt in Form eines gelb-orangen Öls, aus dem langsam hellgelber Feststoff auskristallisiert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt, als Laufmittel wurde ein Dichlormethan/Pentan-Gemisch im Verhältnis 7:3 eingesetzt. Es wurden 1.65 g (2.1 mmol) reines Produkt in Form eines farblosen, kristallinen Feststoff in 91 % Ausbeute erhalten.



¹H-NMR	(300 MHz, CDCl₃)
(ppm)	= 8.04 (s, 1H, Aromaten-H an ₁₅ CH) = 7.85 - 7.77 (m, 5H, Aromaten-H an _{3,10,11,14, 18} CH) = 5.87 - 5.76 (m, 1H, ₅₅ CH=CH ₂) = 5.00 (qd, 1H, ³ J _{trans} =17.0 Hz, ³ J _{cis} =1.9Hz, CH= ₅₆ CH ₂ cis) = 4.93 (qd, ³ J _{trans} = 10.2 Hz, ³ J _{cis} = 1.1 Hz, CH= ₅₆ CH ₂ trans) = 4.26 - 4.19 (m, 10H, -O _{20, 25, 30, 35, 43} CH ₂ -) = 2.66 (t, 2H, ³ J= 7.5 Hz, ₄₇ CH ₂ - CH ₂ -) = 2.09 - 2.02 (m, 2H, H ₂ C=C- ₅₄ CH ₂) = 1.97 - 1.79 (m, 12H, _{21, 26, 31, 36, 44, 48} CH ₂) = 1.66 - 1.47 (m, 12H, _{22, 27, 32, 37, 45, 49} CH ₂ -R) = 1.40 - 1.27 (m, 8H, _{50, 51, 52, 53} CH ₂) = 1.06 - 1.00 (m, 15H, CH ₂ - _{23, 28, 33, 38} CH ₃)

¹³C-NMR	(75 MHz, CDCl₃)
(ppm)	= 172.0 (₄₀ C) = 149.8 - 149.0 (_{1, 2, 12, 13, 17} C) = 139.9 (₅₅ C) = 139.1 (₁₆ C) = 127.9 (₈ C) = 124.7 - 123.2 (_{4, 5, 6, 7, 8, 9} C) = 116.7 (₁₅ C) = 114.2 (₅₆ C) = 108.3 - 106.11 (_{3, 10, 11, 14, 18} C) = 69.7/69.6/69.3/69.1/68.6 (_{20, 25, 30, 35, 43} C) = 34.2 (₅₄ C) = 33.8 (₄₇ C) = 31.5/31.5/31.4 (_{21, 26, 31, 36, 44} C) = 29.3/29.1/28.9 (_{49, 50, 51, 52, 53} C) = 25.11(₄₈ C) = 19.4/19.3 (_{22, 27, 32, 37, 45} C) = 13.9 (_{23, 28, 33, 38, 46} C)

6.2 Messungen der Oberflächenprofile

Die Messungen der Oberflächenprofile der durch Tempern entnetzten, aufgeschleuderten Filme erfolgte durch einen Linienscan mit einem Oberflächenprofilometer Dektak 3 Surface Profiler des Herstellers Sloan Technologies.

6.3 Präparation der verstreckten polymerdispergierten Triphenylen-UHMW-PE-Filme

Zur Präparation der polymerdispergierten Filme aus Ada-PBT/ -undecenoyl-PBT und UHMW-PE wurde die flüssigkristalline Substanz zusammen mit einer entsprechenden Menge

des Polymers (GUR 412, Hoechst, TICONA) gemischt. 5 g dieser Mischung wurden dann in 50 ml *para*-Xylol in einem Kolben bei Raumtemperatur für 15 Minuten im Vakuum entgast. Anschließend wurde dieses Gemisch bei 130 °C in einer Argonatmosphäre unter Rühren homogenisiert. Das entstandene Gel wurde dann in eine Petrischale mit 10 cm Durchmesser gegossen und für 24 Stunden getrocknet.

Die getrockneten Filme haben eine einheitliche Dicke von ungefähr 70 µm. Das Verstrecken erfolgte manuell bei Temperaturen von 90 – 120 °C auf einer Heizbank, die Verstreckrate wurde aus Markierungspunkten kalkuliert, die vor dem Verstrecken auf den Film aufgebracht wurden.

6.4 Präparation der FEP-Mikrogitter

Die Präparation der FEP-Mikrogitter erfolgte, indem zunächst ein FEP-Pellet bei 300 °C aufgeschmolzen wurde und hieraus durch Pressen zwischen einem Deckgläschen und einem Glasobjektträger ein dicker Film erhalten wurde. Nach Entfernen des Deckgläschens wurden die Mikrogitter mittels eines photolithographisch strukturierten Siliziumstempels, welcher ein Sägezahnprofil mit einer Linienbreite von 3 µm und einer Linientiefe von 1,5 µm trug, bei 280 °C eingeprägt.

Auf diese Mikrogitter wurde Ada-PBT durch Aufschleudern aus einer 1%igen Lösung in Chloroform bei 2000 Umdrehungen pro Minute aufgebracht.

6.5 Präparation der PTFE-Orientierungsschichten

PTFE-Orientierungsschichten auf Glasobjektträgern und Quarzglasobjektträgern (Suprasil®) wurden bei 300 bis 330 °C durch Reiben mit einem PTFE-Block mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mm pro Minute aufgebracht.

Ada-PBT-Filme auf diesen Orientierungsschichten wurden durch Aufschleudern aus einer 1%igen Lösung in Chloroform bei 2000 Umdrehungen pro Minute aufgebracht.

Das Tempern der uniaxial orientierten Ada-PBT-Filme erfolgte auf einer Gel Instrumente AG Heizbank, welche mit einem TC2 Temperaturregler verbunden war. Während des Temperns wurde Argon über die Probe geleitet.

6.6 Messung der Lineardichroismen

Die Messungen des Absorptionsdichroismus der uniaxial orientierten Ada-PBT-Filme erfolgte in einem Perkin Elmer Lambda 800 Spektrometer, ausgestattet mit Glan-Thomson-Polarisatoren.

Die Messungen des Emissionsdichroismus erfolgte in einem Spex Fluorolog-3 (Modell FL3-12) mit Glan-Thomson Polarisatoren im Emissionsstrahlengang. Die Anregung der Proben erfolgte mit unpolarisiertem Licht bei einer Wellenlänge von 275 nm.

6.7 Polarisationsmikroskopie

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Leica DMRX Lichtmikroskop, ausgestattet mit einer Mettler Toledo FP82 HT Heizbank, durchgeführt. Aufnahmen der Proben wurden mit einer CCD-Kamera gemacht.

6.8 Präparation und Vermessung der Feldeffekttransistoren

Die Präparation der Feldeffekttransistoren erfolgte auf p-dotierten Siliziumwafern, welche zuvor thermisch oxidiert wurden. Die hierauf befindlichen Goldelektroden hatten eine Dicke von 100 μm , zur Verbesserung wurden 15 μm dicke Titanadhäsionsschichten verwendet.

Die Präparation der organischen Schicht erfolgte durch Aufdampfen von Ada-PBT im Hochvakuum (10^{-6} bar).

Die Vermessung der Feldeffekttransistoren erfolgte in einer Vakuumkammer (Cryovac) mit einem Karl Süss Probersystem und einem Keithley 4200 Semiconductor Parameter Analyzer mit Vorverstärker.

6.9 Probenpräparation der Nanostrukturen

6.9.1 Ada-PBT-Nanodrähte

Erfolgt die Benetzung nanoporöser Al_2O_3 -Membranen mit einer niedermolekularen Verbindung wie sie das kolumnar-diskotische Triphenylenderivat Ada-PBT darstellt, so ist eine komplette Befüllung der Poren zu erwarten.

Die Benetzung des Templates erfolgte durch Aufschmelzen der Substanz auf der Templateoberfläche bei 200 °C in einer Schutzgasatmosphäre. Anschließend wurde das Templat für 15 Minuten im Vakuum bei 200 °C getempert. Hierzu wurde ein Heizblock verwendet, welche

es ermöglicht, Template mit einer sehr genauen Temperaturregelung sowohl unter einer Schutzgasatmosphäre als auch im Vakuum zu tempern.

Nachdem die Templatmembranen aus dem Heizblock entnommen wurden, wurde mittels eines Skalpells die auf der Oberfläche verbliebene Schicht des benetzenden Materials entfernt.

6.9.2 Polymerdispergierte Ada-PBT-Nanoröhrchen

Die Präparation der polymerdispergierten Systeme erfolgte aus Lösung. Hierzu wurde Ada-PBT in einem Gewichtsverhältnis von 1 zu 3 mit einem Polymer gemischt. Diese Mischungen wurden als 5%ige Lösungen in Chloroform auf die Membranen aufgetropft. Dieser Vorgang wurde nach Verdampfen des Chloroforms mehrmals wiederholt, wodurch ein dicker Film auf der Membranoberfläche erhalten wurde. Als Polymere wurden sowohl Polystyrol als auch PMMA eingesetzt.

Die mit Ada-PBT/Polystyrol-Mischungen beschichteten Aluminiumoxidtemplate wurden nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei 200 °C aufgeschmolzen und mittels eines Temperaturprogramms für 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, bevor die Proben innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wurden.

Die mit Ada-PBT/PMMA beschichteten Templatstrukturen wurden entweder für 15 Minuten unter Vakuum im Heizblock bei 200 °C getempert werden, oder aber die durch Lösungsbenetzung erhaltenen Strukturen wurden direkt weiterbehandelt.

Zum Abschluss der Probenpräparation wurde der verbleibende Film des benetzenden Materials mittels eines Skalpells entfernt.

6.9.3 Ada-PBT/TNF-Nanodrähte

Zur Präparation der Ada-PBT/TNF-Nanodrähte wurde eine äquimolare Mischung von Ada-PBT und 9-Dicyanomethylen-2,4,7-Trinitrofluorenon hergestellt, welche anschließend mit einem Gewichtsanteil von 5 % in Aceton gelöst wurde. Mit dieser Lösung wurden dann die Templatmembranen benetzt, dieser Vorgang wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels mehrfach wiederholt, um einen dicken Film der Mischung auf der Oberfläche des Templates zu erhalten. Anschließend wurde das Templat für 15 Minuten unter Vakuum im Heizblock getempert. Nach der Entnahme des Templates wurde das auf der Templatoberfläche befindliche Material mittels eines Skalpells entfernt.

6.10 Weitwinkelröntgenbeugung

Zur Durchführung der Weitwinkelbeugungsexperimente wurden die Template zunächst wie bereits beschrieben mit dem entsprechenden Materialien benetzt. Danach wurde das auf der Templatmembranoberfläche verbliebene Material mit einem Skalpell entfernt und die Oberfläche mit Paketband (tesapack 4124) abgeklebt. Anschließend wurde das Aluminiumsubstrat, auf welchem sich die nanoporöse Templatmembran befindet, durch eine Lösung von 1.7 g $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 50 ml konz. HCl und 50 ml destilliertem Wasser selektiv entfernt.

Die befüllte Templatmembranen verblieben dabei auf dem Klebeband und konnten von der Rückseite geröntgt werden.

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden mit einem Siemens D5000 Goniometer mit nickelgefilterter Cu_K -Strahlung durchgeführt.

6.11 Elektronenmikroskopie

Zur Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die Aluminiumoxidmembranen, nach der Benetzung und Entfernung der Oberflächenschicht mit einem Skalpell, selektiv durch Einwirken von 40%iger KOH-Lösung entfernt. Dies wurde in einem Zentrifugegefäß durchgeführt. Nachdem die Auflösung der Templatstruktur beendet war, wurde die Mischung zentrifugiert und anschließend die KOH mittels einer Spritze entfernt. Danach wurde mit destilliertem Wasser aufgefüllt, erneut zentrifugiert und die Lösung mit einer Spritze abgezogen und erneut destilliertes Wasser zugegeben. Dieser Waschvorgang wurde viermal wiederholt, im Anschluss daran erhält man die freien Nanostrukturen als Suspension in Wasser.

Das Anfärben der PMMA/Ada-PBT-Nanostrukturen erfolgte mit einer frisch bereiteten Lösung aus 0,2 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml 10%iger Natriumhypochloritlösung, welche in einer Schliffkappe getropft wurde, in der sich die anzufärbenden Nanostrukturen befanden. Dabei kamen die Nanostrukturen nicht in direkten Kontakt mit der Lösung, das Anfärben erfolgte durch eine Diffusion des RuO_4 durch den Gasraum.

Zur Anfertigung von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die Suspensionen aus Stücke aus hochleitfähigem Siliziumwafern aufgetropft. Nach dem Verdunsten des Wassers konnten die Proben vermessen werden. Die Messungen wurden in einem JEOL JSM 6300F Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

Zur Anfertigung der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die Suspensionen auf TEM-Netze mit einer Maschenweite von 300 Maschen pro Inch, bedeckt mit

einem porösen Kohlenstofffilm, aufgetropft. Nach Verdunsten des Wassers konnten die Proben vermessen werden. Die Messungen wurden in einem JEOL JEM 3100 Transmissions-elektronenmikroskop mit LaB₆-Kathode durchgeführt.

6.12 Fluoreszenzmessung der Nanostrukturen

Die Vermessung der Fluoreszenzeigenschaften der befüllten Templatstrukturen erfolgte mit Proben, die analog zu den Proben für die Röntgenbeugung präpariert wurden. Die Messung von der Templatmembranunterseite gewährleistet, dass eventuell beim Entfernen durch das Skalpell auf der Templatoberfläche verbliebenes Material die Messergebnisse nicht verfälscht.

Die Messungen wurden an einem optischen Aufbau durchgeführt, der bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde.⁵⁴ Die Anregung erfolgte dabei mit einer Wellenlänge von 275 nm.

7. Zusammenfassung und Diskussion

Kolumnar-diskotische Flüssigkristalle stellen eine hochinteressante Verbindungsklasse mit erheblichem Anwendungspotential dar. Aufgrund der von ihnen ausgebildeten Strukturen - eindimensionale Molekülstapel, die sich auf einem zweidimensionalen, hexagonalen Gitter regelmäßig anordnen - sind optoelektronische Eigenschaften, beispielsweise Absorptions- und Emissionsverhalten oder Ladungs- oder Exzitonentransporteigenschaften, direkt mit der ausgebildeten Ordnung verknüpft.

Die bisher zur Verfügung stehenden Methoden, eine gezielte Orientierung der flüssigkristallinen Kolumnen zu erzielen, unterliegen jedoch erheblichen Beschränkungen. Insbesondere eine uniaxiale Orientierung der Molekülstapel in großen, dünnen Monodomänen, parallel zu einer Substratoberfläche, konnte nur mit erheblichen Schwierigkeiten und Einschränkungen hinsichtlich der realisierbaren Filmdicken erzielt werden.

Zu Beginn dieser Arbeit standen deswegen Untersuchungen, welche eine uniaxial liegende Orientierung von kolumnar-diskotischen Triphenylenderivaten zum Ziel hatten. Hierbei wurden drei unterschiedliche Ansätze verfolgt: die Verstreckung von polymerdispergierten Systemen in einer UHMW-PE-Matrix, das Aufbringen auf FEP-Mikrogitter und das Aufschleudern des flüssigkristallinen Materials auf PTFE-Orientierungsschichten.

Für die erstgenannte Methode konnte keine gewünschte Orientierung der kolumnar-diskotischen Substanz erzielt werden. Im Falle des Ada-PBTs, welches sich während des Verstreckvorganges im flüssigkristallinen Zustand befindet, wurde keinerlei Orientierung bei optischen Messungen gefunden. Bei Verwendung von *n*-undecenoyl-PBT, welches beim Verstrecken als isotrope Schmelze vorliegt, wurde bei optischen Messungen zwar ein geringer Dichroismus in Absorption und Emission festgestellt, die gefundenen Werte lassen allerdings nur den Schluss zu, dass sich die Substanz molekular gelöst in der verstreckten Polymermatrix orientiert.

Die Verwendung von Mikrogittern hingegen gestattet zumindest eine bedingte uniaxial-liegende Orientierung des kolumnar-diskotischen Materials. Hierzu wurde Ada-PBT durch Aufschleudern aus Lösung auf die Mikrogittersubstrate aufgebracht und im Anschluss daran kurz aufgeschmolzen. Nach dem Abkühlen in die flüssigkristalline Mesophase beobachtet man im Polarisationsmikroskop ein Erstarren des Materials mit einer typischen uniaxial-liegenden Textur in den Rillen des Mikrogitters. Allerdings ist es mit dieser Methode nicht gelungen, größere, einheitliche Flüssigkristalldomänen zu erhalten, außerdem bildet auch ein

Teil der aufbrachten Substanz Tropfen auf dem Gitter, welche keine polarisationsmikroskopisch nachweisbare Orientierung aufweisen. Diese Probleme in der Strukturbildung sind in erster Linie durch die schlechte Benetzung des Gittermaterials durch die beim Aufschleudern verwendete Ada-PBT-Lösung bedingt. Bringt man hingegen Ada-PBT durch Aufdampfen auf FEP-Mikrogitter auf, so erhält man keine Orientierung des Materials, auch nicht bei kurzzeitigem Aufheizen über T_i . Die Ursache für dieses Verhalten ist darin zu finden, dass sich beim Aufdampfen ein geschlossener Film bildet, der das Oberflächenprofil des Mikrogitters abbildet. Dieser Film zeigt beim Aufschmelzen ein Verhalten, dass analog zu Filmen auf flachen Substraten ist, somit kommt es zu einer Entnetzung des Filmes. Die Orientierungseffekte der aufgeschleuderten Filme beim Aufschmelzen beruhen darauf, dass sich in den Rillen einander nicht berührende, elongierte Tropfen bilden, die dann beim Erstarren eine günstige, uniaxiale Orientierung annehmen.

Filme hingegen, die durch Aufschleudern von Ada-PBT auf PTFE-Orientierungsschichten erhalten werden, zeigen eine homogene, uniaxial-liegende Struktur. Kurzzeitiges Aufheizen dieser bereits orientierten Filme verstärkt den flüssigkristallinen Ordnungsgrad, der sich aus Messungen des Absorptionsdichroismus ermitteln lässt. Mit diesem Verfahren konnte somit erstmalig eine einfache Präparationsmöglichkeit für uniaxial-liegende Schichten kolumnar-diskotischer Systeme demonstriert werden.

Im nächsten Schritt wurde die Verwendungsmöglichkeit des kolumnar-diskotischen Triphenylenderivates Ada-PBT als Ladungstransportschicht in organischen Feldeffekttransistoren untersucht. Hierzu wurden photolithographisch vorgefertigte Feldeffekttransistorarchitekturen mit Ada-PBT bedampft und vermessen. Hierbei konnte eine grundsätzliche Eignung dieses Materials als Ladungstransportschicht gezeigt werden. Da jedoch aufgrund der verwendeten Präparationsmethode keine, für den Ladungstransport zwischen Source- und Drain-Elektrode geeignete, Orientierung der Kolumnen des Flüssigkristalls erhalten wurde, waren die beobachteten Transistorkenngrößen vergleichsweise schlecht. Die Vermessung von Feldeffekttransistoren mit einer uniaxial-liegend ausgerichteten Flüssigkristallschicht gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht. Dass kolumnar-diskotischer Flüssigkristalle mittels einer PTFE-Orientierungsschicht ausgerichtet und in organische Feldeffekttransistoren integriert werden können, konnte jedoch kürzlich ~~Mindestviereck~~ in dieser Arbeit konnten Lösungen zu Fragestellungen bezüglich der Orientierbarkeit von kolumnar-diskotischen Materialien in dünnen Filmen aufgezeigt werden. Die Methode der Orientierung von Diskoten durch Verwendung von PTFE-Orientierungsschichten hat sich bereits bewährt und wurde mehrfach von anderen Forschungsgruppen aufgegriffen.

Hierdurch erschließen sich neue Anwendungen für diese Substanzklasse und es ist davon auszugehen, dass sich diese Methode weiter etablieren wird.

Als weiterer Ansatz zur Erzeugung von definiert orientierten kolumnar-diskotischen Strukturen wurde der Weg über die Fabrikation von Nanodrähten und Nanoröhrchen beschritten. Dazu wurde die Methode der Benetzung nanoporöser Template zur Erzeugung von Nanostrukturen im Rahmen dieser Arbeit auf das kolumnar-diskotische Triphenylenderivat Ada-PBT, sowie Mischung von Ada-PBT mit dem Elektronendonator TNF und Mischungen aus Ada-PBT und einem Matrixpolymer übertragen.

Diese Methode erlaubt die Präparation von Nanosystemen aus unterschiedlichsten Materialien. Der zugrundeliegende Strukturbildungsmechanismus beruht auf der schnellen Ausbildung eines mesoskopischen precursor-Filmes auf der hochenergetischen Oberfläche der Al_2O_3 -Templatmembranen.

Handelt es sich bei der benetzenden Flüssigkeit um eine Polymerschmelze oder eine polymerhaltige Lösung, stoppt der Vorgang der Porenbefüllung im Stadium des mesoskopischen precursor-Filmes; es bilden sich Nanoröhrchen. Niedermolekulare Schmelzen oder Lösungen hingegen befüllen die Templatporen komplett, da der ausgebildete precursor-Film nicht stabil ist; es bilden sich Nanodrähte.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit präparierten Systemen standen Fragestellungen nach der Morphologie und der Orientierung der erhaltenen Strukturen im Vordergrund. Zur Klärung dieser Fragestellungen wurden die erhaltenen Nanostrukturen zunächst durch selektives Auflösen der Templatstruktur freigelegt und im Anschluss daran elektronenmikroskopisch untersucht.

Erfolgt die Befüllung der Template mit reinem Ada-PBT oder einer äquimolaren Mischung aus Ada-PBT und TNF, so erhält man erwartungsgemäß Nanodrähte. Mischt man hingegen Ada-PBT mit einem Matrixpolymer, führt die Benetzung zur Bildung von Nanoröhrchen, sofern der Porendurchmesser 400 nm beträgt. Für Porendurchmesser von 60 nm und kleiner kommt es hingegen zu einer kompletten Befüllung, da der mesoskopische precursor-Film bereits dem Radius der Poren entspricht.

Im Falle der PMMA/Ada-PBT-Mischungen konnten transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an selektiv angefärbten Nanostrukturen durchgeführt werden. Für Nanodrähte, welche beim Befüllen eines 50 nm Templates erhalten wurden, konnte dabei eine sequentielle Entmischung in den Drähten gefunden werden. Nanoröhrchen hingegen, welche beim Befüllen von 400 nm Templatmembranen erhalten wurden, zeigten einen Zweischichtaufbau.

Offensichtlich kommt es zu einer Entmischung, bei der die niedermolekulare Spezies einen dünnen Film im Inneren des Röhrchens ausbildet. Sofern sich ein solches Verhalten auch auf andere Mischungen aus niedermolekularen Verbindungen mit einem Polymer übertragen lässt, wäre dies eine hochinteressante Möglichkeit, Nanoröhrchen mit einer interessanten Funktionalität zu erhalten.

Die Messung der Orientierung des Flüssigkristalls Ada-PBT in den Systemen wurde mittels Röntgenbeugung untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass Ada-PBT eine Tendenz zur uniaxialen Orientierung entlang der Porenachsen des Templates zeigt. Sofern Reflexe des Flüssigkristalls gefunden wurden, handelte es sich um den (001) Reflex von Ada-PBT; dieser ist dem Scheibchen-Scheibchen-Abstand der Moleküle in den Spalten zuzuordnen. Bei den mit reinem Diskot befüllten Templates wurde ein solcher Reflex für Porendurchmesser von 400 nm und 60 nm festgestellt, wobei für den kleineren Porendurchmesser bereits eine Verringerung der flüssigkristallinen Ordnung auftrat. Bei Messungen an mit Ada-PBT befüllten Templates traten keine Reflexe des Flüssigkristalls mehr auf. Offensichtlich ist die flüssigkristalline Strukturbildung in der Nähe der Porenwand gestört.

Für die äquimolaren Mischungen aus TNF und Ada-PBT findet man ebenfalls eine uniaxiale Orientierung entlang der Porenachsen für Porendurchmesser von 400 und 50 nm; für Templates mit einem kleineren Durchmesser tritt kein Reflex des Flüssigkristalls auf.

Die polymerdispergierten Systeme zeigten nur im Falle der PMMA/Ada-PBT Nanoröhrchen mit einem Porendurchmesser von 400 nm den (001) Reflex des Ada-PBTs. Hierbei kann die Präparation der Röhrchen sowohl direkt aus Lösung als auch aus der Schmelze erfolgen. In diesen Strukturen befindet sich das Ada-PBT als Schicht im Inneren der Röhrchen, während das PMMA die Außenwand bildet. Das Auftreten des (001) Reflexes bedeutet, dass sich der Flüssigkristall uniaxial entlang der Röhrchenachse orientiert. Der flüssigkristalline Reflex ist für Röhrchen, welche mittels Lösungsbenetzung dargestellt werden, jedoch deutlich schwächer ausgeprägt.

Für die PMMA/Ada-PBT-Nanoröhrchen konnte weiterhin mittels Fluoreszenzmessungen eine Beeinflussung des optischen Verhaltens des Flüssigkristalls durch eine geometrische Einschränkung festgestellt werden. Dieser Befund erklärt sich mit der geringen Dicke des Ada-PBT-Filmes im Inneren der Röhrchen, die Dimensionen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Template hingegen sind zu groß, um einen solchen Effekt bewirken zu können.

Die Untersuchungen an den mittels Benetzung nanoporöser Template präparierten, kolumnar-diskotischen Nanostrukturen haben mehrere interessante Ergebnisse erbracht. Zum einen ist es gelungen, eine uniaxiale Orientierung des Flüssigkristalls in den Nanostrukturen zu erhal-

ten. Dies stellt im Hinblick auf mögliche Anwendungen eine Grundvoraussetzung dar. Bedingung für eine solche Orientierung ist jedoch, dass der Porendurchmesser der verwendeten Template nicht zu gering wird. Anderenfalls wird die Strukturbildung durch die hochenergetische Porenwand des Templates so stark gestört, dass sich keine flüssigkristalline Ordnung mehr ausbildet. Es konnten sowohl Nanodrähte aus dem reinen Diskoten und aus einer äquimolaren Mischung des Diskoten mit dem Elektronendonator TNF, als auch Nanoröhrchen aus Mischungen des Flüssigkristalls mit einem Matrixpolymer hergestellt werden. Verwendet man ein Matrixpolymer, welches sich nicht mit Ada-PBT mischt, so erhält man Nanoröhrchen mit einer hochinteressanten Zweischichtstruktur. Dies stellt eine Erweiterung der mittels Benetzung nanoporöser Template zugänglichen Strukturen dar.

A. Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von September 2000 bis März 2004 am Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Professor Wendorff angefertigt. Zu Beginn der Arbeit standen zwei Forschungsaufenthalte, zum einen in der Arbeitsgruppe von Professor Paul Smith, am Institut für Materialwissenschaften der ETH Zürich, sowie zum anderen in der Arbeitsgruppe von Professor Christoph Weder, am Department of Macromolecular Science and Engineering der Case Western Reserve University, Cleveland.

Herrn Professor Wendorff möchte ich ganz besonders für die hervorragende Betreuung, die vielfältige Unterstützung und die freie Gestaltungsmöglichkeiten danken, die er mir stets für die Bearbeitung dieses interessanten Themas gewährt hat.

Herrn Professor Greiner danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Professor Paul Smith danke ich für die Ermöglichung meines Aufenthaltes an der ETH Zürich sowie die interessanten Anregungen für diese Arbeit. Weiterhin gilt mein Dank Dr. Nathalie Stutzmann, Dr. Jeroen Visjager, Dr. Walter Caseri, Dr. Theo Tervoort, Dr. Moritz Ehrenstein, Dr. Christoph Kocher, Magnus Kristiansen, René Nussbaumer, Dr. Magherita Fontana, Simon Dellsperger, Katharina Sigg, Christian Huber und David Trimbach für die gewährte Unterstützung und die nette Zeit in Züri.

Herrn Professor Christoph Weder danke ich für die zahlreichen Anregungen, die hervorragende Zeit in Cleveland, den Einsatz für meine Promotionsförderung, sowie für die Erstellung eines Drittgutachtens zu dieser Arbeit. Weiterhin möchte ich Professor Stuart Rowan, Sona Sivakova, Ben Beck, Akshay Kokil und Alberto Scurati für die kollegiale Zusammenarbeit und die schöne, gemeinsam verbrachte Zeit danken.

Dr. Martin Steinhart vom MPI für Mikrostrukturphysik in Halle möchte ich für die Zusammenarbeit und die Hilfestellungen auf dem Gebiet der Nanostrukturen danken.

Dr. Thomas Fuhrmann und Tobat Saragi von der Universität Kassel möchte ich für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der organischen Feldeffekttransistoren danken.

Aus der Arbeitsgruppe Wendorff danke ich allen meinen ehemaligen und jetzigen Kollegen: Thomas Frese für die vielen gemeinsamen Zugfahrten, Klatsch und Tratsch und alles andere, Arndt Reuning für die lustigen Zeiten während meiner Diplomarbeit und danach, Andreas Stracke mit dem alles anfang, Armin Bayer mit dem auch alles anfang, Alexander Valenca, von dem ich die Kommandobrücke übernehmen durfte, Wyneken Fimmen, Florian Raubacher

und Mark Roth für den stets verbreiteten Pessimismus, Stefan Krügel für die Idee in Marburg zu studieren, Jörg Kopitzke für die Vorarbeiten auf dem Gebiet der Diskoten, Christopher Stillings für die Geduld mit mir auf dem Gebiet der Triphenylensynthese (ich gebe zu meine Aufzeichnungen waren teilweise unvollständig), Ralf Wombacher, dem ich genauso wie mir viel Glück bei der Stellensuche wünsche, Roland Dersch für das Korrekturlesen dieser Arbeit, Nils Füchtjohann, dem ich wünsche, dass bald ein Sauerländer Kanzler wird, Bernd Brandl für gemeinsame Zugfahrten, Arne Hoppe, Max von Bistram, Stefanie Schlitt, Martin Graeser und Michael Stasiak denen ich viel Erfolg bei uns wünsche, sowie Gabi ter Laak, der ich alles Gute und eine vollständige Genesung wünsche.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen meinen Vertiefern bedanken, insbesondere bei Babsi, die ein paar Dinge in dieser Arbeit wiedererkennen wird.

Weiterhin möchte ich mich bei der Feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs bedanken, ohne deren Hilfe häufig nichts voran gegangen wäre.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei der Studienstiftung des Deutschen Volkes, die diese Arbeit mit einem Promotionsstipendium gefördert hat.

Meinen Eltern gilt besonderer Dank dafür, dass sie mich stets voll unterstützt haben und mir somit mein Studium erst ermöglichten, vielen Dank!

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Freundin Sandra für ihre Liebe bedanken und dafür, dass sie mich glücklich macht.

B.1 Veröffentlichungen

- S. Zimmermann, M. Steinhart, S. Senz, U. Gösele, A.K. Schaper, C. Weder, J.H. Wendorff “Nanorods and nanotubes from discotic liquid crystals“, in Vorbereitung
- A. Bayer, S. Zimmermann, J.H. Wendorff, „Low molar mass and polymer discotics: Structure, Dynamics and Opto-electronic properties“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **2003**, 396, 1.
- A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, A. Thomas, J.H. Wendorff, S. Zimmermann, “Synthesis and opto-electronic properties of cholesteric cellulose esters“, *Cellulose*, **2003**, 10, 37.
- S. Zimmermann, J.H. Wendorff, C. Weder, „Uniaxial orientation of columnar discotic liquid crystals“, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2218.
- C. Weder, E. Beekman, C. Kocher, A. Kokil, S. Zimmermann, „UV Polarizers Based On Oriented Poly(vinylalcohol) - Chrysophenine - Congo Red Blend Films“, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85, 1235.
- A. Stracke, A. Bayer, S. Zimmermann, J.H. Wendorff, W. Wirges, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, R. Gerhard-Multhaupt “Relaxation behaviour of electrically induced polar orientation and of optically induced non-polar orientation in an azo-chromophore side group polymer“ *J. Appl Phys.*, **1999**, 32, 2996.

B.2 Tagungsbeiträge

- S. Zimmermann, M. Steinhart, S. Senz, U. Gösele, A.K. Schaper, C. Weder, J.H. Wendorff “Nanorods and nanotubes from discotic liquid crystals“, angemeldet für 32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Halle(Saale), **2004**. (Vortrag)
- S. Zimmermann, M. Steinhart, S. Senz, U. Gösele, A.K. Schaper, C. Weder, J.H. Wendorff “Polymer dispersed liquid crystal nanotubes“, angemeldet für 227th ACS National Meeting, Anaheim, **2004**. (Vortrag)

- S. Zimmermann, J.H. Wendorff, C. Weder; “Uniaxially oriented films of columnar-hexagonal triphenylenes for opto-electronical applications”, Marburger Materialforschungstag, **2003**. (Poster)
- A. Bayer, S. Zimmermann, B. Brandl, J.H. Wendorff, “Charge Carrier Mobility in Columnar Discotics”, 31. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Mainz, **2003**. (Vortrag)
- A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, J.H. Wendorff, S. Zimmermann, “Circularly polarized emission in cholesteric systems”, 31. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Mainz, **2003**. (Poster)
- S. Zimmermann, J.H. Wendorff, C. Weder; “Uniaxially oriented films of columnar-hexagonal triphenylenes for opto-electronical applications”, 30. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **2002**. (Poster, Gewinn des ersten Posterpreises)
- A. Bayer, J.H. Wendorff, S. Zimmermann, J. Kopitzke “Discotic Molecules and Geometric Confinement“, 30. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **2002**. (Vortrag)
- A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, A. Thomas, J.H. Wendorff, S. Zimmermann, “Polymers emitting circularly polarized light: liquid crystalline cellulose derivatives for display applications“, 30. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **2002**. (Poster)
- S. Zimmermann, J.H. Wendorff, J. Kopitzke, C. Weder, „Orientierung und Strukturierung diskotischer Flüssigkristalle“, Vortragstagung "Funktionspolymere für Systemlösungen" der GDCh, Fachgruppe Makromolekulare Chemie, **2002**. (Poster)
- A. Reuning, J.H. Wendorff, A. Greiner, H. Hou, A. Thomas, S. Zimmermann „Flüssigkristalline Cellulosederivate für die Displaytechnik – zirkular polarisiert emittierende Farbstoff-Polymersysteme“, Vortragstagung "Funktionspolymere für Systemlösungen" der GDCh, Fachgruppe Makromolekulare Chemie, **2002**. (Poster)

C. Lebenslauf

Name: Sven Zimmermann

Geburtsdatum: 15.3.1974 in Lich

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1980-1984: Korczak Schule Gießen

1984-1986: Pestalozzi-Schule Gießen

1986-1993: Liebigschule Gießen

Studium:

1993-1996: Justus Liebig Universität Gießen

1996-2000: Philipps-Universität Marburg

1997-1998: University of Manchester, UMIST

2000: Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Wendorff zum Thema „Optoelektronische Eigenschaften cholesterischer Cellulosederivate: Zirkularpolarisierte Fluoreszenz in chiral-nematischen Hydroxypropylcelluloseester-Matricess“

2000: Diplom, Gesamtnote „sehr gut, 1,1“

Promotion:

2000: Promotionsbeginn bei Prof. Wendorff, Philipps Universität Marburg

2000: Aufenthalt an der ETH Zürich bei Prof. Paul Smith

2001: Aufenthalt an der Case Western Reserve University Cleveland bei Prof. Christoph Weder

D. Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation selbstständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 19.2.2004

E. Literatur

- ¹ P.J. Collings, “*Liquid Crystals: Nature’s Delicate Phase of Matter*”, Princeton University Press, **1990**.
- ² M. O’Neill, S.M. Kelly, *Adv. Mater.* **2003**, *15* (14), 1135.
- ³ S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, *Pramana* **1977**, *9*, 471.
- ⁴ A.N. Cammidge, R.J. Bushy, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**; 2B, p 693.
- ⁵ S. Chandrasekhar, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**; 2B, p 749.
- ⁶ Kopitzke J.; Wendorff, J.H. *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 4.
- ⁷ H. Ringsdorf, I. Voigt-Martin, J.H. Wendorff, R. Wüstefeld, R. Zentel, *Chemistry and Physics of Macromolecules*, E.W. Fischer (Hrsg.) VCH, Weinheim, **1991**.
- ⁸ D. Janietz, *J. Mater. Chem.* **1997**, *8*, 265.
- ⁹ N. Boden, B. Movaghar, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**; 2B, p 781.
- ¹⁰ S. Marguet, D. Markovitsi, P. Millie, H. Sigal, S. Kumar, *J. Phys. Chem. B* **1988**, *102*, 4697.
- ¹¹ D. Markovitsi, A. Germain, P. Millie, P. Lecuyer, L.K. Gallos, P. Argyrakis, H. Bengs, H. Ringsdorf, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1005.
- ¹² D. Haarer, D. Adam, J. Simmerer, F. Closs, D. Funhoff, L. Haeussling, K. Siemensmeyer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **1994**, Sect. A, 252-253, 155.
- ¹³ J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, A. Adam, K.-H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Adv. Mat.* **1996**, *8*, 815.
- ¹⁴ Wright, J.; Roisin, P.; Rigby, G.P.; Nolte, R.; Cook, M.J.; Thorpe, S.C. *Sensors and Actuators B* **1993**, Vols. 13-14, 276.
- ¹⁵ Cole, A.; McIlroy, R.; Thorpe, S.C.; Cook, M.J.; McMurdo, J.; Ray, A.K. *Sensors and Actuators B* **1993**, Vols. 13-14, 416.
- ¹⁶ L. Schmidt-Mende, M. Watson, K. Müllen, R.H. Friend, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 73.
- ¹⁷ I.H. Stapf, V. Stümpflen, J.H. Wendorff, D.B. Spohn, D. Möbius, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 613.

-
- ¹⁸ T. Christ, F. Geffarth, A. Kettner, G. Lüssem, O. Schäfer, V. Stümpflen, V.V. Tsukruk, J.H. Wendorff, *Thin Solid Films*, **1997**, 302, 214.
- ¹⁹ B. Kevenhörster, J. Kopitzke, A.M. Seifert, V. Tsukruk, J.H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1999**, 11(3), 246.
- ²⁰ D. Goldfarb, Z. Luz, H.Z. Zimmermann, *J. Phys. (France)* **1981**, 42, 1303.
- ²¹ D.H. Van Winle, N.A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 1407.
- ²² M. Schadt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 305.
- ²³ K. Ichimura, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847.
- ²⁴ A. Bayer, J. Kopitzke, F. Noll, A.M. Seifert, J.H. Wendorff, *Macromolecules* **2001**, 34, 3600.
- ²⁵ J. Kopitzke, J.H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **2000**, 27 (5), 643.
- ²⁶ S. Yu, Y. Lu, M.M. Kappes, J.A. Ibers, *Science* **1991**, 254, 408.
- ²⁷ K. Hedberg, L. Berg, D.S. Gethune, C.S. Brown, D.R. Dorn, *Science* **1991**, 254, 410.
- ²⁸ S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- ²⁹ D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605.
- ³⁰ G.M. Whitesides, J.P. Mathias, C.T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- ³¹ C.R. Martin, *Science* **1994**, 266, 1961.
- ³² M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J.H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 637.
- ³³ H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, 268, 1466.
- ³⁴ V. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2836.
- ³⁵ S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Dekker, New York, **1982**, Kapitel 6.
- ³⁶ P.G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 827.
- ³⁷ J. Daillant, J. J. Benattar, L. Léger, *Phys. Rev. A* **1990**, 41, 1963.
- ³⁸ J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1991**.
- ³⁹ H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 53.
- ⁴⁰ H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 2770.
- ⁴¹ M. Steinhart, J.H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, U. Gösele, *Science*, **2002**, 296, 1997.
- ⁴² Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Wendorff, J. H. *ChemPhysChem* **2003**, 4, 1171.
- ⁴³ B. Glösen, W. Heitz, A. Kettner, J.H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 627.
- ⁴⁴ W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1983**, 4, 807.

- ⁴⁵ Henderson, P.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P. *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 627.
- ⁴⁶ Kettner, A.; PhD Thesis, Marburg, 1998.
- ⁴⁷ D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußlinger, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141.
- ⁴⁸ K. Bechgaard, V.D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4749.
- ⁴⁹ M. Dietrich, J. Heintze, *J. Am. Chem.* **1990**, *112*, 5142.
- ⁵⁰ C. Unterlechner, Dissertation, Marburg, **1999**.
- ⁵¹ H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1993**, *175*, 15.
- ⁵² C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Masearo, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 11.
- ⁵³ A. Guinier, “*X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*” Dover Publications, New York, **1994**.
- ⁵⁴ A. Bayer, Dissertation, Marburg, **2003**.
- ⁵⁵ Y. Chénard, N. Paiement, Y. Zhao, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 459.
- ⁵⁶ C. Weder, C. Sarwa, C.W.M. Bastiaansen, P. Smith, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1035.
- ⁵⁷ M. Eglin, A. Montali, A.R.A. Palmans, T.A. Tervoort, P. Smith, C. Weder, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2221.
- ⁵⁸ J. Kopitzke, Dissertation, Marburg, **2000**.
- ⁵⁹ W. Trabesinger, A. Renn, B. Hecht, U.P. Wild, A. Montali, P. Smith, C. Weder, *J. Phys. Chem B.* **2000**, *104*, 5221-5224.
- ⁶⁰ J.G. Radziszewski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3289.
- ⁶¹ N. Stutzmann, T.A. Tervoort, C.W.M. Bastiaansen, P. Smith, *Nature* **2000**, *407*, 613.
- ⁶² N. Stutzmann, T.A. Tervoort, D.J. Broer, H. Sirringhaus, R.H. Friend, P. Smith, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*(2), 105.
- ⁶³ K. Ichimura, S. Furumi, S. Morino, M. Kidowaki, M. Nakagawa, M. Ogawa, Y. Nishiura, *Adv. Mater.* **2000**, *12*(13), 950.
- ⁶⁴ S. Furumi, D. Janietz, M. Kidowaki, M. Nakagawa, S. Morino, J. Stumpe, K. Ichimura, *Chem Mater.* **2001**, *13*, 1434.
- ⁶⁵ J.C. Wittmann, P. Smith, *Nature* **1991**, *352*, 414.
- ⁶⁶ H. Springer, R. Neuert, F.D. Müller, G. Hinrichsen, *Colloid Polym. Sci.* **1984**, *262*, 46.
- ⁶⁷ (a) C.W.M. Bastiaansen, H.-W. Schmidt, T. Nishino, P. Smith, *Polymer* **1993**, *34*, 3951.
(b) C.W.M. Bastiaansen, U.S. Patent No. 5312568, **1994**.
- ⁶⁸ B. Schartel, V. Wachtendorf, M. Grell, D.D.C. Bradley, M. Hennecke, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*(1), 277.

-
- ⁶⁹ A. Tracz, J.K. Jeszka, M.D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1682.
- ⁷⁰ H. Sirringhaus, R.J. Wilson, R.H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, M. Grell, D.D.C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406.
- ⁷¹ I. McCulloch, W. Zhang, M. Heeney, C. Bailey, M. Giles, D. Graham, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2436.
- ⁷² A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.* **1997**, *88*, 37.
- ⁷³ G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 353.
- ⁷⁴ P. Strohriegel, J.V. Grazulevicius, *Adv. Mater.* **2002**, *14*(20), 1439.
- ⁷⁵ D.M. Taylor, H.L. Gomes, A.E. Underhill, S. Edge, P.I. Clemenson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, *24*, 2032.
- ⁷⁶ A.M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M.M. Nielsen, M.D. Watson, K. Müllen, H.D. Chanzy, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495.
- ⁷⁷ H.W. Fox, E.F. Hare, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 1097.
- ⁷⁸ M. Steinhart, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, J.H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2004**, im Druck.
- ⁷⁹ H. Masuda, M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L126.
- ⁸⁰ K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gösele *Nano Lett.* **2002**, *2*, 677.
- ⁸¹ M. Steinhart, Dissertation, Marburg **2003**.
- ⁸² Lord Rayleigh, *Scientific Papers, Vol. 3*, Cambridge University Press, **1902**.
- ⁸³ H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.* **1990**, *2*(3), 141.
- ⁸⁴ J.S. Trent, J.I. Scheinbeim, P.R. Couchman, *Macromolecules* **1983**, *16*, 589.
- ⁸⁵ C. Stillings, Diplomarbeit, Marburg 2003.
- ⁸⁶ H. Bengs, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 161.
- ⁸⁷ H. O. Wirth, O. Königsstein, W. Kern, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *634*, 84.
- ⁸⁸ E. Späth, K. Gibian, *Monatsh. Chem.* **1930**, *55*, 342.
- ⁸⁹ P. Henderson, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 191.
- ⁹⁰ R.E. Ireland, D.M. Walba, *Org. Synth.* **1988**, *Coll. Vol. IV*, 567.